

**POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA
AMBIENTALES**

**Reducción de Nitratos en Agua Residual
con Materiales Catalíticos Estructurados**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA AMBIENTALES**

Presenta:

I.A. Edgar Velázquez López

Asesores

Dr. Miguel Torres Rodríguez

Dra. Mirella Gutiérrez Arzaluz

Ciudad de México 2018

Agradecimiento y dedicatoria

Agradezco a **Dios** por bendecirme, con un gran don que me ha regalado en la vida haber logrado culminado el grado de maestría en ciencia e ingeniería ambientales, por no abandonarme en los tiempos más difíciles que tuve durante el transcurso de la maestría y por vencer los obstáculos para terminar con una etapa más en mi vida.

*Un enorme agradecimiento a mi asesor **Dr. Miguel Torres Rodríguez** por transmitir de su conocimiento científico, darme la oportunidad de realizar el proyecto de investigación, de la paciencia que me tuvo durante el desarrollo del proyecto para que culminara con éxito, sin su asesoría no hubiese sido posible, sin duda alguna me llevaré la admiración como investigador.*

*Agradecido para toda la vida a una gran investigadora, **Dra. Mirella Gutiérrez Arzuluz**, por el apoyo incondicional en llevar a cabo el desarrollo del proyecto, transmitir de su conocimiento científico, en las enseñanza de manejo de equipos, por mandarme a participar a congresos llevado a cabo en Uruguay y la de Monterrey, por la confianza, y el cariño y respeto que le tengo.*

Un agradecimiento a todos mis compañer@s del laboratorio del G-bis por su valiosa amistad, comprensión, apoyo y cariño a lo largo de este proyecto de investigación. A todos ellos y cada uno mi cariño y mi amistad siempre con ellos: Yadira, Jecika; Paulina, Omar, Dulce, Ivonne Ilse, Berenice, Fanny, Esbeidi, Gabo, Dalia, Eder, Paquito, Haa!!! Al buen Neri chaves, Lalo, Ángel. Gracias amig@s, por ser parte de esta etapa de mi vida, siempre los recordaré.

A CONACYT por la beca que me otorgo en el transcurso de la maestría.

UAM por apoyarme económicamente para participar en el congreso Iberoamericano de catálisis y al congreso de la Academia de catálisis.

A LA Dra. Violeta, por permitir desarrollar el proyecto de investigación en el posgrado de ciencias e ingeniería ambientales.

Dedicatoria A:

A mi **ABUELO**, el apoyo, consejos, motivación, comprensión y por la educación, gracias a él pude salir adelante y realizar mis sueños hasta cumplir mis metas quedando en evidencia un padre ejemplar como recuerdo de la gran persona que fue en esta vida, heredando su características de ser muy hospitalario, honesto, muy noble y sobre todo humilde. Grandes cualidades que he de retomar y así poder aplicar por el resto de mi vida. Con mucho cariño y amor para ti Padre-Abuelo. Siempre estarás en mis pensamientos y sobre todo en mi corazón. Gracias por todo lo que me has dado.

A mi querida y hermosa **MADRE-ABUELA**, que siempre ha confiado en mí por sus consejos, apoyo que siempre me motivado a seguir adelante y a pesar de todo siempre esta conmigo aunque le duela el corazón, gracias por lo mejor que me desea en la vida por ser parte de mí sufrimiento, estoy muy agradecido por no abandonarme y por ser un gran ejemplo de una gran mujer ejemplar, dedicado para ti con mucho amor.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	8
1 Marco teórico.....	9
1.1 Agua.....	9
1.2 Contaminación del agua.....	10
1.2.1 Clasificación de los contaminantes del agua	11
1.2.2 Principales contaminantes del agua	12
1.3 Contaminación del agua por nitratos	14
1.3.1 Ciclo de nitrógeno.....	15
1.3.2 Fuentes de contaminación por compuestos nitrogenados	17
1.4 Efectos de los nitratos al ambiente y en la salud	19
1.5 Normas ambientales para el límite de nitratos en aguas	20
1.6 Tratamiento de la contaminación por nitrato.	21
1.6.1 Intercambio iónico.	21
1.6.2 Electrodialisis.....	22
1.6.3 Osmosis inversa.....	22
1.6.4 Desnitrificación biológica.	23
1.6.5 Reducción química	24
1.7 Membranas.....	25
1.7.1 Definición.....	26
1.7.2 Clasificación con base en la composición química.....	27
2 ESTADO DEL ARTE	30
3 JUSTIFICACIÓN	33
3.1 HIPOTÉESIS	35
4 OBJETIVO GENERAL	35
4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
5 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	36
5.1 Síntesis de catalizadores	36
5.1.1 Síntesis de catalizadores en polvo	36

5.1.2	Síntesis de una membrana catalítica	37
5.2	Remoción de nitratos	41
5.2.1	Remoción de nitratos con catalizadores en polvo	41
5.2.2	Remoción de nitratos con membrana catalítica	43
6	Resultados	47
6.1	Caracterización de los catalizadores en polvo	47
6.1.1	Difracción de Rayos X (XRD)	47
6.1.2	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDS)	48
6.2	Caracterización de la membrana catalítica	50
6.2.1	Difracción de Rayos X	50
6.2.2	Microscopia Electrónica de Barrido	51
6.3	Resultados de eliminación de nitratos	53
6.3.1	Resultados de eliminación de nitratos con catalizadores en polvo	53
6.3.2	Resultados de eliminación de nitratos con membrana catalítica	56
7	CONCLUSIONES	64
8	BIBLIOGRAFÍA	65
9	ANEXOS	69
9.1	Técnicas de caracterización	69
9.1.1	Difracción de Rayos X	69
9.1.2	Microscopia electrónica de barrido	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Ciclo del nitrógeno (Antón, J. Y Lizaso, J. 2009).....	15
Figura 1.2 Esquema del proceso de electrodialisis	22
Figura 1.3 Esquema del proceso de Ósmosis inversa	23
Figura 1.4 Esquema del proceso de membrana.....	26
Figura 1.5 Diagrama esquemático de los principales tipos de membrana	28
Figura 5.1 Diagrama general para la preparación de los catalizadores.....	37
Figura 5.2 Fotografía del soporte comercial de γ -Al ₂ O ₃	38
Figura 5.3 Diagrama de síntesis del método I de preparación de la membrana Pd-Sn/ γ -Al ₂ O ₃	40
Figura 5.4 Diagrama de síntesis del método II de preparación de la membrana Pd-Sn/ γ -Al ₂ O ₃	40
Figura 5.5 Esquema de Rampa de activación de catalizadores.....	41
Figura 5.6 Fotografía del reactor de tanque agitado.....	42
Figura 5.7 Diagrama del sistema de reacción con reactor de membrana tipo contactor (RMC)	44
Figura 5.8 Diagrama del sistema de reacción con reactor de membrana tipo flujo a través (RMF).....	45
Figura 5.9 Fotografía del sistema de reacción con reactor de tanque agitado y membrana como difusor (RMD)	46
Figura 6.1 Espectros de XRD de los catalizadores monometálicos de a) Pd/ α -Al ₂ O ₃ al 1 y 2% en peso y b) Sn/ α -Al ₂ O ₃ al 1 y 2% en peso.....	47
Figura 6.2 Espectros de XRD de los catalizadores bimetálicos de Pd-Sn/ α -Al ₂ O ₃ al 1 y 2% en peso y de la alúmina	48
Figura 6.3 Micrografías de SEM de los catalizadores Pd-Sn/Al ₂ O ₃ al 1 y 2 % en peso.....	49
Figura 6.4 Análisis elemental SEM/EDS de los catalizadores monometálicos y bimetálicos al 1 y 2 % en peso	50
Figura 6.5 Difractogramas de XRD de las membranas monometálicas Pd y Sn y bimetálica Pd-Sn soportadas en alúmina	51
Figura 6.6 Micrografía de la membrana bimetálica Pd-Sn/Al ₂ O ₃	52
Figura 6.7 SEM/EDS de la membrana Pd-Sn/Al ₂ O ₃	52
Figura 6.8 Eliminación de nitratos con catalizadores monometálicos a) Pd/ α -Al ₂ O ₃ al 1 y 2% en peso, b) Pd/ α -Al ₂ O ₃ y Sn/ α -Al ₂ O ₃ al 2% en peso.	54
Figura 6.9 Conversión de nitratos con catalizadores bimetálicos Pd-Sn/ α -Al ₂ O ₃ al 1% y 2% en peso.....	54
Figura 6.10 Eliminación de nitratos con catalizadores bimetálicos Pd-Sn/ α -Al ₂ O ₃ , a) pH de 7, b) pH de 4.5.	55

Figura 6.11 Eliminación de nitratos con membrana bimetálica Pd-Sn/ γ -Al ₂ O ₃ , a) Efecto de la temperatura, b) Efecto del tipo de sistema con reactor de membrana.	57
Figura 6.12 Micrografía de la membrana bimetálica Pd-Sn/Al ₂ O ₃ después de probarla en la reacción de eliminación de nitratos.....	58
Figura 6.13 Micrografía de la membrana bimetálica Pd-Sn/Al ₂ O ₃ preparada por el método II.....	59
Figura 6.14 Mapeo de la membrana bimetálica Pd-Sn/Al ₂ O ₃ preparada por el método II, a) Superficie interna, b) Sección transversal.	60
Figura 6.15 Eliminación de nitratos con membrana bimetálica Pd-Sn/ γ -Al ₂ O ₃ , a temperatura de 25°, 40° y 60°C.....	61
Figura 6.16 Reproducibilidad en la eliminación de nitratos con membrana bimetálica Pd-Sn/ γ -Al ₂ O ₃ a temperatura 60°C.....	62

INTRODUCCIÓN

La contaminación de las fuentes de agua natural como: ríos, lagos, lagunas, con iones nitrato (NO_3^-) se está convirtiendo en una preocupación generalizada en muchos países debido a la rápida evolución de sus actividades agrícolas e industriales, que ocasionan el aumento de la contaminación del agua y el deterioro de los hábitats acuáticos, por lo que está obstaculizando gravemente el uso de agua para el consumo humano y la vida silvestre.

A causa de la intensificación de la actividad agrícola y el empobrecimiento de la tierra, se emplea grandes cantidades de fertilizantes, por lo que la principal fuente de contaminación por nitratos es el uso excesivo de fertilizantes nitrogenados. Las altas concentraciones de nitratos en el agua potable son perjudiciales debido a su reducción a nitritos (NO_2^-), estos al ser consumidos por el hombre se pueden combinar con la hemoglobina de la sangre humana para formar el compuesto tóxico de metahemoglobina, causando enfermedades como son: el síndrome de bebe azul y cáncer, entre otras.

Existen diferentes métodos de tratamiento para la eliminación de cantidades excesivas de iones nitrato del agua que pueden clasificarse en: procesos catalíticos, físico-químicos, biológicos, etc., algunos de estos procesos ya se han probado en la reducción de nitratos de los suministros de agua, pero han resultado inviables por su elevado costo o lentitud en el proceso, como son: el intercambio iónico, la desnitrificación biológica y por ósmosis inversa o electrodiálisis.

El proceso catalítico parece ser muy prometedor y ha atraído el interés científico en las últimas décadas. Aunque grandes esfuerzos se han hecho en el desarrollo de catalizadores eficaces para la reducción de nitratos, la aplicación práctica de tales materiales es todavía limitada debido a la generación de amoníaco que es el principal subproducto de la reacción de reducción de NO_3^- . Esta técnica presenta

ventajas tanto económicas como ecológicas respecto a los métodos convencionales, dado que los iones nitrato son transformados en N_2 gaseoso.

Por lo cual, en el presente trabajo se ha propuesto estudiar un sistema alternativo de reacción consistente en una membrana catalítica que actúa como interfase entre la solución acuosa que contiene el contaminante líquido (nitratos) y un agente reductor en fase gas (hidrógeno). Este sistema tiene varias ventajas: en membranas porosas se incrementa el contacto entre la fase líquida donde se encuentra presente el ión nitrato y el hidrógeno en fase gas favoreciendo el contacto dentro de los poros, donde se encuentran nanopartículas del catalizador, además se ve favoreciendo la desorción de productos a la fase gaseosa y se evita el inconveniente de arrastre del sólido catalítico (no generando un residuo). Con el reactor de membrana estaríamos ante una alternativa tecnológica limpia, eficiente, competitiva en costos y rendimientos, dentro del amplio espectro de tratamientos de aguas residuales existentes. Como fase catalítica activa, se propone el uso de nanopartículas bimetálicas a base de Sn y Pd, los cuales se depositarán sobre un soporte poroso comercial de gama-alúmina con geometría tubular para conformar la membrana catalítica que se emplea en un reactor de membrana tipo contactor inter-facial, con el fin de conseguir la eliminación de los iones nitrato de aguas contaminadas, mediante la hidrogenación de los iones nitrato. Las pruebas de eliminación se realizarán en reactor convencional y un reactor de membrana tipo contactor interfacial para comparar las dos diferentes configuraciones de sistemas de reacción.

1 Marco teórico

1.1 Agua

El agua es el componente químico más abundante en la biosfera y quizá también el más importante. Casi toda la vida en la Tierra, incluso la humanidad, utiliza el agua como medio fundamental para el funcionamiento metabólico. La eliminación y dilución de la mayor parte de los desechos naturales y de origen humano están a cargo del agua casi en su totalidad. El agua posee varias propiedades físicas

peculiares que son la causa directa de la evolución de la de nuestro ambiente y de la vida que funciona dentro de él (W.Heinke, 1999).

1.2 Contaminación del agua

La contaminación del agua se podría definir como un cambio en su calidad, que hace que el agua no sea adecuada para un determinado uso o que causa un efecto perjudicial sobre los organismos vivos (Metcalf y Eddy, 1996). Tan importante puede llegar a ser no tener agua, como que la calidad de los recursos disponibles no permita su uso.

- Agricultura
- Industria
- Urbano
- Otros (ganadería, recreativos)

La calidad del agua ha de definirse en función de su uso que se le dé y según su composición natural. Para evaluar los cambios en su calidad se utilizan los indicadores de calidad, de los constituyentes: físicos, químicos y biológicos.

Los constituyentes Físicos son el color, olor, sabor, sólidos, temperatura, turbiedad y conductividad. Mientras que los constituyentes Químicos se clasifican en orgánicos e inorgánicos dentro de los orgánicos están los carbohidratos, pesticidas, fenoles, proteínas y los agentes tenso activos. Otros indicadores, aparte de los anteriores, pueden ser los indicadores de contaminación orgánica (DQO, BDO, OD COT, nitrógeno), y dentro de los inorgánicos están la alcalinidad, cloruros, metales pesados, nitrógeno, pH, fósforo, azufre, gases (sulfuro de hidrógeno, metano) entre otros. Constituyentes Biológicos están los microorganismos como son bacterias, hongos, algas, protozoos, virus y los organismos patógenos. (Eddy, 1995)

El concepto de calidad del agua está estrechamente relacionado al uso al que se encuentre destinada. Los objetivos de calidad ofrecen diferentes niveles de

exigencia, de manera que, por ejemplo, son mucho más exigentes en el caso de las aguas destinadas al consumo humano, que si se trata de aguas para el riego de cultivos.

Los principales fenómenos causantes de la contaminación del agua están relacionados con el crecimiento de los núcleos de población, que aumentan la cantidad de aguas residuales; con los suelos contaminados; con el cultivo intensivo de la tierra, debido a que el exceso de nutrientes es arrastrado por las aguas de lluvia o riego y llega hasta los acuíferos; con la ganadería, que genera importantes cantidades de purines; con la generación de aguas contaminantes por la industria.

1.2.1 Clasificación de los contaminantes del agua

Los contaminantes del agua se pueden clasificar atendiendo a su naturaleza o de acuerdo a su origen. Según su naturaleza los contaminantes del agua se pueden clasificar en tres grupos:

- ❖ Los *contaminantes de tipo físico*: como la contaminación térmica, la turbidez o el color.
- ❖ Los *contaminantes de tipo biológico*: son todos los seres vivos que causan enfermedades (patógenos), pueden ser bacterias, virus, protozoos y helmintos.
- ❖ Los *contaminantes de tipo químico*: que a su vez pueden dividirse en:
Orgánicos: disolventes, fenoles, compuestos orgánicos biodegradables, plaguicidas, etc. Inorgánicos: sales, metales, etc. Nutrientes: nitratos y fosfatos.

Según su fuente de producción, los contaminantes se pueden dividir en:

- **Contaminantes de origen agrario**: las actividades agrícolas producen compuestos no biodegradables y acumulación de nutrientes debido principalmente al uso de abonos y plaguicidas. Estos contaminantes a largo

plazo pueden contaminar las aguas subterráneas. Los contaminantes agrícolas se distinguen por su carácter no puntual sino difuso y sus efectos se extienden sobre zonas muy amplias.

- **Contaminantes de origen urbano:** son básicamente las aguas residuales urbanas, las cuales se caracterizan por ser disoluciones acuosas complejas que contienen una gran variedad de componentes orgánicos e inorgánicos, tanto disueltos como en suspensión. Este tipo de aguas también contiene microorganismos, principalmente bacterias.
- **Contaminantes de origen industrial:** las fuentes industriales de contaminación pueden variar mucho en función del tamaño, del tipo y del lugar donde se encuentre la industria. En los países desarrollados los vertidos industriales están rigurosamente controlados, mientras que en muchos países en vías de desarrollo tales vertidos se realizan a veces sin ningún control. Las fuentes de contaminación debidas a la industria son, en su mayor parte, de tipo puntual, es decir, se encuentran localizadas en un área generalmente reducida.

1.2.2 Principales contaminantes del agua

Los principales contaminantes que pueden aparecer en el agua son:

- *Compuestos orgánicos biodegradables.* Son aquellas sustancias que se oxidan en presencia de oxígeno debido a la actividad bacteriana. Como consecuencia de ello se produce una disminución de la concentración de oxígeno disuelto en el agua, lo que da lugar a efectos perjudiciales sobre la vida acuática y a la aparición de malos olores. Los compuestos orgánicos biodegradables pueden provenir en gran parte de las industrias del sector agroalimentario y de la actividad humana (restos de comida, materia fecal, etc.).
- *Compuestos orgánicos no biodegradables.* Se trata de compuestos orgánicos que se encuentran en una concentración muy pequeña y que son demasiado estables para ser degradados por los microorganismos y la naturaleza. Proceden generalmente de las industrias de plásticos, carburantes, disolventes, pinturas,

plaguicidas, detergentes, aditivos alimentarios, productos farmacéuticos, etc. En este grupo también se incluyen los hidrocarburos y otros derivados del petróleo que pueden aparecer en el medio acuático por accidentes o vertidos incontrolados.

□ *Metales pesados*. Los más importantes son las sales de mercurio y el plomo. Otros metales contaminantes son el vanadio, arsénico, níquel, zinc, cobalto, cobre, cadmio, manganeso, selenio, berilio y cromo. Algunos de estos elementos metálicos son micronutrientes, es decir, son necesarios para muchos animales y plantas, pero a partir de determinadas concentraciones son tóxicos. Una característica particular de la contaminación metálica es su persistencia en el ambiente y su acumulación en la cadena trófica.

□ *Los sedimentos*. La mayor cantidad de contaminantes del agua son sedimentos o materiales en suspensión. Éstos son producidos principalmente por procesos naturales de erosión de la tierra y por los vertidos domésticos o industriales. Los sedimentos enturbian el agua y reducen la fotosíntesis; también alteran las redes de alimentos acuáticos y transportan plaguicidas, bacterias y otras sustancias perjudiciales. Los sedimentos destruyen el alimento y las zonas de desove de los peces.

□ *La salinidad*. La cantidad de sales disueltas limita las aplicaciones de un agua. Los problemas más importantes suelen aparecer en los acuíferos cerca de la costa que pueden sufrir este tipo de contaminación por fenómenos de intrusión marina.

□ *Elementos patógenos*. Son aquellos organismos capaces de producir enfermedades. Ejemplos de patógenos asociados con las aguas son algunos tipos de virus como la hepatitis, bacterias como la legionela, protozoos como los que producen disentería y algunos helmintos.

□ *Nutrientes*. Son los elementos químicos esenciales para el crecimiento de los seres vivos. Además de carbono se necesitan fundamentalmente N y P. Los nutrientes son contaminantes cuando sus concentraciones son tan elevadas que producen un crecimiento excesivo de las plantas acuáticas, principalmente las algas. Este proceso se denomina eutrofización y se debe principalmente al aumento

de fosfatos y nitratos en las aguas. Además, la presencia de cantidades importantes de nitratos en las aguas, impide su utilización para redes de abastecimiento público. En la presente tesis se tratará sobre la eliminación de los nitratos en aguas naturales y por ello los efectos de este contaminante se amplían en el siguiente apartado.

□ *Contaminación térmica.* Este tipo de contaminación se debe a la utilización del agua como refrigerante en numerosos procesos industriales, de tal manera que parte de esta agua vuelve a su origen con algunos grados más de temperatura. El aumento de la temperatura disminuye la solubilidad del oxígeno en el agua y aumenta la velocidad de las reacciones metabólicas (M.Palomares, 1998), (Metcalf y Eddy, 1995).

1.3 Contaminación del agua por nitratos

La contaminación por nitratos es una de las causas más comunes de deterioro de la calidad de las aguas, siendo un problema compartido por toda la (Unión Europea) mencionar las zonas de la república Mexicana, donde se ha detectado altas concentraciones. Esta contaminación tiene su origen, en la mayoría de las ocasiones, en fuentes difusas y se debe sobre todo al uso de fertilizantes agrícolas y a las explotaciones ganaderas. En los últimos años se ha potenciado una agricultura intensiva basada en la disponibilidad de fertilizantes sintéticos de alto rendimiento y en el cultivo de especies vegetales de rápido crecimiento y de creciente rentabilidad para el agricultor. Este rápido e intenso desarrollo agrícola, ha generado una serie de efectos nocivos con implicaciones medioambientales negativas. También en lo referente a la ganadería, el volumen y el número de actividades ha aumentado de forma considerable, constituyendo una fuente potencial de contaminación de aguas superficiales y subterráneas (Fernández L, 1982), así como en el suelo y en los alimentos además proceden, en parte, de la descomposición natural de proteínas de plantas o animales por medio de microorganismo dando lugar al catión amonio el cual se oxida a nitritos y estos a nitratos estos se disuelven fácilmente en el agua y llegan así a diferentes cuerpos de agua, no confieren ningún sabor u olor a las aguas.(Albert, 1997).

1.3.1 Ciclo de nitrógeno

El ciclo del nitrógeno al igual que los demás ciclos biogeoquímicos, tiene una trayectoria definida, pero quizá aún más complicada que los demás, dado que tiene que seguir una serie de procesos físicos, químicos y biológicos. Así, el nitrógeno está considerado como el elemento más abundante en la atmósfera (Harrison, 2004).

Nitratos y nitritos son compuestos iónicos que se encuentran en la naturaleza, formando parte del ciclo del nitrógeno. El nitrato (NO_3^-) es la forma estable de las estructuras oxidadas del nitrógeno, y a pesar de su baja reactividad química puede ser reducido por acción microbiológica. El nitrito (NO_2^-), es oxidado con facilidad por procesos químicos o biológicos a nitrato, o bien reducido originando diversos compuestos. Ver figura de 1.1 del ciclo de nitrógeno.

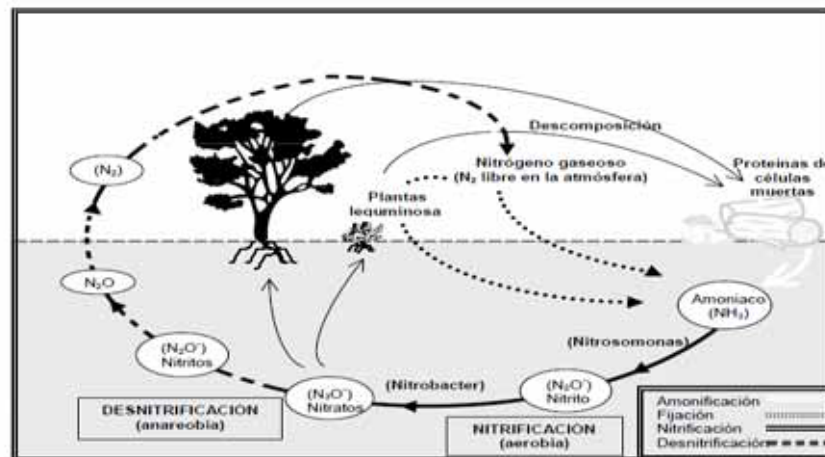


Figura 1.1 Ciclo del nitrógeno (Antón, J. Y Lizaso, J. 2009).

1. Fijación. La fijación biológica del nitrógeno consiste en la incorporación del nitrógeno atmosférico, a las plantas, gracias a algunos microorganismos, principalmente bacterias y cianobacterias que se encuentran presentes en el suelo y en ambientes acuáticos. Esta fijación se da por medio de la conversión de nitrógeno gaseoso (N_2) en amoníaco (NH_3) o nitratos (NO_3^-). Estos organismos usan la enzima nitrogenasa para su descomposición. Algunas estrategias utilizadas por las bacterias para aislarse del oxígeno son: vivir debajo de las capas de moco que cubren a las raíces de ciertas plantas, o bien, vivir dentro de engrosamientos especiales de las raíces, llamados nódulos, en leguminosas como los porotos (parecidas a las alubias), las arvejas y árboles como el tamarugo (*Rhizobium*). La relación entre *Rhizobium* y sus plantas huéspedes es mutualista: las bacterias reciben carbohidratos elaborados por la planta, y la planta recibe nitrógeno en una forma asimilable. En el medio acuático la fijación de nitrógeno es realizada por cianobacterias. Algunas especies de helechos de agua, como la Azorella, tienen cavidades en las cuales viven cianobacterias en una manera comparable a la asociación de *Rhizobium* con las leguminosas. La cantidad de nitrógeno fijado por estas bacterias es impresionante: 200 millones de toneladas anuales.

2. Nitrificación o mineralización. Solamente existen dos formas de nitrógeno que son asimilables por las plantas, el nitrato (NO_3^-) y el amonio (NH_4^+). Las raíces pueden absorber ambas formas, aunque pocas especies prefieren absorber nitratos que amoníaco. El amonio es convertido a nitrato gracias a los microorganismos por medio de la nitrificación. La modificación de NH_4^+ a NO_3^- depende de la temperatura del suelo. Esta fase es realizada en dos pasos por diferentes bacterias: primero, las bacterias del suelo *Nitrosomonas* y *Nitrococcus* convierten el amonio en nitrito (NO_2^-), luego otra bacteria del suelo, *Nitrobacter*, oxida el nitrito en nitrato. La nitrificación les entrega energía a las bacterias.

3. Asimilación. La asimilación ocurre cuando las plantas absorben a través de sus raíces, nitrato (NO_3^-) o amoníaco (amonio) (NH_3) (NH_4^+), elementos formados por la

fijación de nitrógeno o por la nitrificación. Luego, estas moléculas son incorporadas tanto a las proteínas, como a los ácidos nucleicos de las plantas. Cuando los animales consumen los tejidos de las plantas, también asimilan nitrógeno y lo convierten en compuestos animales.

4. Amonificación. Los compuestos proteicos y otros similares, que son los constitutivos en mayor medida de la materia nitrogenada aportada al suelo, son de poco valor para las plantas cuando se añaden de manera directa. Así, cuando los organismos producen desechos que contienen nitrógeno como la orina (urea), los desechos de las aves (ácido úrico), así como de los organismos muertos, éstos son descompuestos por bacterias presentes en el suelo y en el agua, liberando el nitrógeno al medio, bajo la forma de amonio (NH_3). En este nuevo proceso de integración de nitrógeno al ciclo, las bacterias fijadoras llevan a cabo la digestión enzimática, por lo que el amonio se degrada a compuestos aminados, como proteosas, peptonas y al final, en aminoácidos. Es por esta razón que el proceso se llama aminificación o aminización.

5. Inmovilización. Es el proceso contrario a la mineralización, por medio del cual las formas inorgánicas (NH_4^+ y NO_3^-) son convertidas a nitrógeno orgánico y, por tanto, no asimilables.

6. Desnitrificación. La reducción de los nitratos (NO_3^-) a nitrógeno gaseoso (N_2), y amonio (NH_4^+) a amoníaco (NH_3), se llama desnitrificación, y es llevado a cabo por las bacterias desnitrificadoras que revierten la acción de las fijadoras de nitrógeno, regresando el nitrógeno a la atmósfera en forma gaseosa. Este proceso ocasiona una pérdida de nitrógeno para el ecosistema; ocurre donde existe un exceso de materia

1.3.2 Fuentes de contaminación por compuestos nitrogenados

El problema con los nitratos, es que son contaminantes móviles en el agua subterránea que no son adsorbidos por los materiales del acuífero y no precipitan como un mineral. Estos dos factores, permiten que grandes cantidades de nitrato

disuelto permanezcan en el agua subterránea. Debido a su naturaleza soluble, los nitratos tienden a viajar grandes distancias en la subsuperficie, específicamente en sedimentos altamente permeables o rocas fracturadas

La contaminación del agua tiene su origen en el deseo de satisfacer las necesidades agrícolas, energéticas y comerciales de una población mundial cada vez mayor. Uno de los contaminantes inorgánicos importantes de agua, a saber es el ión nitrato (NO_3^-), el cual se genera ampliamente en la industria del acero, la minería, de procesos químicos y la agrícola (Canter. 1996), en donde se generan residuos de nitratos que contaminan las aguas naturales, cuando las aguas residuales se vierten en el medio ambiente (Centi y Perathoner. 2001).

Los nitratos pueden encontrarse en pequeñas cantidades en:

Fuentes naturales El ion nitrato es la forma termodinámica estable del nitrógeno combinado en los sistemas acuosos y terrestres oxigenados, de forma que hay una tendencia de todos los materiales nitrogenados a ser convertidos a nitratos en estos medios. Las pequeñas cantidades de nitrógeno que contienen las rocas ígneas pueden proporcionar algún nitrato a las aguas naturales en el proceso de meteorización. Todos los compuestos del nitrato son altamente solubles en agua y cualquiera de ellos que se forme en este proceso, se encontrará en solución. Los minerales que contienen nitratos son muy raros, solamente los salitres (nitrato de sodio y nitrato de potasio) son los más difundidos.

El suelo, los alimentos, las aguas (superficiales y subterráneas).

Los nitratos proceden, en parte, de la descomposición natural de proteínas de plantas o animales por medio de microorganismos dando lugar al catión amonio (NH_4^+), el cual se oxida a nitritos y éstos a nitratos. Algunos vegetales, fundamentalmente los de hoja, tienen gran capacidad de acumulación de nitratos y escasa de nitritos. En función del tipo de verdura la cantidad de nitratos suele oscilar entre 200 y 2.500 mg/kg de verdura. Los principales vegetales que pueden contener

nitratos y nitritos son: acelgas, espinacas, puerros, zanahorias, calabacín, berza, judías verdes, brócoli, coliflor, patatas, lechuga y otros.

Las fuentes artificiales de nitratos y nitritos son compuestos químicos presentes en: Los fertilizantes utilizados en la agricultura (abonos nitrogenados tipo nitrato potásico o nitrato amónico). Estiércol y purines derivados de las actividades ganaderas y los desechos orgánicos de origen urbano o industrial.

Desechos municipales, industriales y del transporte. Las descargas de desechos municipales e industriales constituyen fuentes concentradas de compuestos de nitrógeno que, en gran medida, son depositadas directamente en las aguas superficiales. La cantidad de nitrógeno en los desechos humanos se estima en unos 5 kg por persona por año (Comité de estudios sobre la acumulación de nitratos, 1972). Aun tratados, estos residuos representan una intensa carga de contaminación a las aguas, tanto superficiales como subterráneas, pues el tratamiento secundario elimina menos de la mitad del nitrógeno (aproximadamente el 20%). Los iones amonio en el efluente de tanques sépticos se pueden convertir rápidamente en nitratos, que pueden penetrar hasta cierta distancia del tanque. Los cénos en las instalaciones de tratamiento y tanque sépticos, también se deben de evacuar y representan otra fuente significativa de contaminación por nitrógeno (Pacheco and Cabrera, 2003).

1.4 Efectos de los nitratos al ambiente y en la salud

El exceso de contaminación por compuestos nitrogenados, se ve reflejada en diferentes problemas tanto en medio ambiental como en la salud de los seres humanos:

Problemas medio ambientales se debe al contenido de altas concentraciones de nitratos que provienen de diferentes fuentes ya sean fijas y difusas hasta llegar a los diferentes cuerpos de agua superficiales (ríos, lagunas) que provoca una modificación en el sistema que es la eutroficación. Este fenómeno provocado por un

enriquecimiento de nutrientes de las aguas superficiales ya que si existe un exceso de nutrientes se produce un crecimiento masivo de plantas y otros organismos. El agua se vuelve turbia y verdosa, y aparecen bacterias aerobias que consumen el oxígeno de las aguas para oxidar la materia orgánica, la materia vegetal. Esto conlleva una disminución alarmante de los niveles de oxígeno disuelto en el sistema acuático y por lo tanto, la muerte de otros seres vivos, como los peces, por asfixia.

Los nitratos, provocan efectos adversos a la salud, esto se debe a que es una sustancia de origen natural, se encuentra como componente de los alimentos en los productos cárnicos, lácteos, verduras, cereales y frutas, y a excepción de algunos tipos de verduras (apio, lechugas y espinacas entre otras), las concentraciones en las que se presenta son muy bajas. Pero la toxicidad de los nitratos proviene de su reducción en nitritos y de la posible formación endógena de nitrocompuestos, considerándose muchos de ellos cancerígenos. Los nitratos por sí solos son relativamente poco tóxicos para los adultos, pues son fácilmente absorbidos y eliminados por su organismo.

No obstante, la alta concentración de nitratos en el agua potable puede causar en infantes la formación de metahemoglobinemia en bebés. La metahemoglobinemia es un aumento de la metahemoglobina en la sangre. Ésta es una hemoglobina modificada (oxidada) incapaz de fijar el oxígeno y que provoca limitaciones en su transporte hacia los tejidos. Para que ésta se produzca es necesario primero una reducción del nitrato a nitrito, el cual se combina con la hemoglobina de la sangre y forma la metahemoglobina.

1.5 Normas ambientales para el límite de nitratos en aguas

Para México la Secretaria de Salud en NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994 establece como límite permisible de nitratos en el agua de consumo humano de 10 mg/L como N (secretaria de salud, 1994).

La organización mundial de la salud (OMS), ha recomendado los límites máximos permisibles de algunos de los parámetros que actualmente se controlan presentes en el agua de consumo humano; en el caso de los nitratos el límite máximo permisible es de 50 mg/L NO_3^- (OMS, 2008).

Así como también la Agencia de Protección Ambiental (EPA) establece su límite máximo permisible de 10 mg/L como N en aguas para consumo humano.

1.6 Tratamiento de la contaminación por nitrato.

Debido al incremento de concentración de nitratos en los mantos acuíferos, ha sido necesario crear medias para la eliminación de los nitratos. Los métodos utilizados para la eliminación de nitratos son (Karanasios et al., 2010):

- Intercambio iónico.
- Electrodialisis.
- Osmosis Inversa.
- Denitrificación biológica.
- Eliminación catalítica

1.6.1 Intercambio iónico.

La función principal del intercambio iónico es separar de materia fluido-sólido. Que involucra la transferencia de uno o más iones, de la fase fluida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales sobre la superficie, su eficacia reside en el equilibrio sólido-fluido y en la velocidad de transferencia de materia (GeanKoplis, 1998). Los sólidos suelen ser de tipo polimérico, siendo los más habituales los basados en resinas sintéticas.

Las resinas son compuestos orgánicos de gran peso molecular que tiene la propiedad de disponer de un residuo catiónico o aniónico intercambiable, y por su porosidad, la adsorción puede tener lugar fundamentalmente en el interior de las

partículas, y aumentado así el área de contacto. La separación se produce debido a la diferente afinidad de las resinas con los cationes y aniones que se desean eliminar, por lo que la buena elección del lecho favorecerá la separación de los iones y la eficacia dependerá del equilibrio sólido-líquido y de las velocidades de transferencia de materia.

1.6.2 Electrodialisis

En la electrodialisis el agua fluye entre membranas permeables catiónicas y aniónicas, colocadas de manera alternativa, que se construyen o disponen en una batería. Para llevar a cabo esta eliminación se introduce en el agua alimento un par de electrodos de distinta carga eléctrica de manera que los iones disueltos serán atraídos por los electrodos de distinto signo al suyo propio. Por este procedimiento se logra desplazar los iones de un lugar a otro de la disolución como se observa en la figura 1.2.

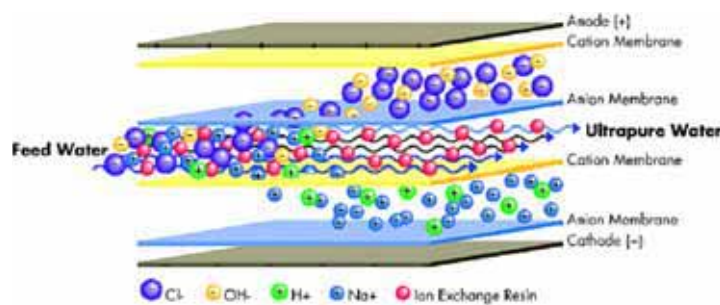


Figura 1.2 Esquema del proceso de electrodialisis

Es indispensable el empleo de membranas selectivas aniónicas y catiónicas alternativamente para que el agua alimento vaya perdiendo iones negativos y positivos tras su paso por la zona de separación (Maurel, 1981).

1.6.3 Osmosis inversa.

Es el Proceso en el que se fuerza al agua a pasar a través de una membrana semi-permeable, desde una solución más concentrada en sales disueltas u otros contaminantes a una solución menos concentrada, mediante la aplicación de

presión. Su objetivo es obtener agua purificada partiendo de un caudal de agua con gran cantidad de sales (Geankoplis, 1998), figura 1.3.

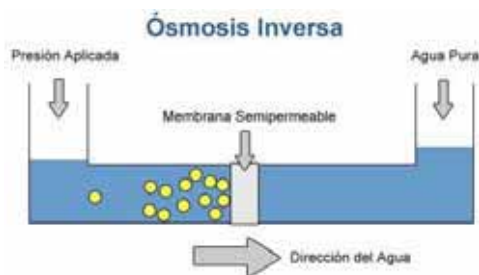


Figura 1.3 Esquema del proceso de Ósmosis inversa

1.6.4 Desnitrificación biológica.

La desnitrificación biológica es una reacción de respiración anaeróbica, en la que se elimina el nitrato (NO_3^-). Las bacterias desnitrificadoras son bacterias autótrofas aeróbicas o heterótrofas que pueden transformarse para tener un crecimiento anaeróbico cuando se usa el nitrato como aceptador de electrones (Bitton, 1994).

La desnitrificación biológica consiste en utilizar enzimas como oxígeno-nitrogenasa que se encargan de reducir a los NO_3^- y NO_2^- en NH_4^+ o N_2 . La desnitrificación biológica se lleva a cabo empleando bacterias heterótrofas capaces de utilizar el oxígeno de los nitratos para oxidar el carbono orgánico y producir CO_2 . Los nitratos al reducirse generan nitrógeno (N_2) que se elimina de la corriente de agua tratada mediante un simple proceso de aireación. Para que el proceso de desnitrificación suceda de forma correcta es necesario que el medio se encuentre en condiciones anóxicas y que las bacterias cuenten con una fuente de carbono fácilmente biodegradable.

1.6.5 Reducción química

Debido a que una de las grandes desventajas que presentan los métodos de eliminación de nitratos ya mencionados en cuanto al alto costo de operación y post-tratamiento de los efluentes, aparecen los procesos catalíticos para su eliminación presentando como principales ventajas los bajos costos de operación y que no se necesita un post-tratamiento de efluentes o incluso en condiciones adecuadas de presión y temperatura pueden no presentarse contaminantes en los productos resultantes. La hidrogenación catalítica de nitratos con catalizadores bimetálicos es el más común de los procesos catalíticos aunque también los sistemas monometálicos y la fotocatalisis han demostrado una remoción efectiva de los mismos.

En 1989, Vorlop and Tacke fueron de los primeros en publicar un trabajo describiendo la remoción catalítica exitosa de nitratos del agua (Barrabés y Sá, 2011). Ellos demostraron la necesidad de un catalizador bimetálico compuesto por un metal precioso como (Pt o Pd) y un metal promotor como (Cu, Ni, Fe, Sn, In, Ag) cuya principal función es llevar a cabo la reducción de nitratos a nitritos. Desde entonces se han probado múltiples combinaciones de no metales y metales esperando encontrar un punto óptimo entre la remoción de nitratos y la selectividad a nitrógeno. En esos trabajos el Pd resultó mejor que el Pt en conversión y selectividad, sin embargo el Sn fue el mejor promotor en términos de selectividad. Este tipo de catalizadores bimetálicos, se ha encontrado que el problema ha sido la formación al mismo tiempo de amoníaco NH_4^+ ; la solución propuesta por Gao et al., es el tratamiento posterior del efluente de la reacción con un catalizador monometálico de paladio; e incluso reportan que el propio tratamiento térmico durante la síntesis del catalizador Pd/Cu ha reflejado que a mayores temperaturas se reduce la actividad del mismo, afectando también a la selectividad hacia la producción de N_2 durante la reacción (Gao et al., 2003).

Los soportes tienen diversas propiedades intrínsecas que hacen que los catalizadores sean más o menos activos variando las condiciones del medio. Esto cobra aún mayor importancia al estudiar catalizadores que operan en medios líquidos polares como el agua. Se realizaron investigaciones sobre diferentes soportes en polvo o en pellets como Al_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , CeO_2 , carbón activado (CA), ZrO_2 , hidrotalcitas y resinas de intercambio. También se hicieron estudios de catalizadores soportados en membranas, fibra de vidrio y espumas. Alúmina (Al_2O_3) y sílice (SiO_2) fueron los primeros soportes estudiados por Vorlop y Tcke para la síntesis de catalizadores de hidrogenación de nitratos y nitritos (Barrabés y Sá, 2011).

1.7 Membranas

La tecnología de membrana es un término genérico para una serie de procesos de separación diferentes y muy característicos. La separación por membrana se basa en la utilización de membranas semi-permeables, cuyo grado de permeabilidad define el proceso. En 1748, el científico francés Jean Antoine Nollet (1700-1770), diseña la membrana con permeabilidad selectiva, que permite separar partículas según su tamaño. La etapa de oro de esta tecnología empieza en 1960 con la invención por parte de Loeb y Sourirajan de la primera membrana asimétrica de acetato de celulosa para aplicaciones de Osmosis Inversa OI. Este hecho consiguió captar el interés comercial y académico, principalmente por su aplicación para desalinización. Desde entonces, se fueron realizando avances en todas las fases de la tecnología de membrana: aplicaciones, herramientas de investigación, estructuras químicas y físicas, formación y configuraciones. A partir de los años 80, la nanofiltración obtiene un gran impulso debido a su aplicación como sistema de desmineralización del agua. Es durante los últimos diez años cuando la micro y la ultrafiltración mediante membrana han avanzado con más celeridad por los buenos resultados obtenidos. Dónde se busca una reducción de la turbidez del agua,

descontaminación del agua, así como una desinfección de ésta sin ayuda de otros productos (Geankoplis, 1999)..

1.7.1 Definición

Se denomina membranas a las barreras delgadas entre dos fases, a través de las cuales, bajo la acción de una fuerza (normalmente una diferencia de presión o de concentración), tiene lugar un transporte ver. Los procesos capilares, fenómenos de adsorción y la carga superficial de estas membranas juegan un papel importante en las retenciones y separaciones(Benito, Conesa and Rodríguez, 2004).

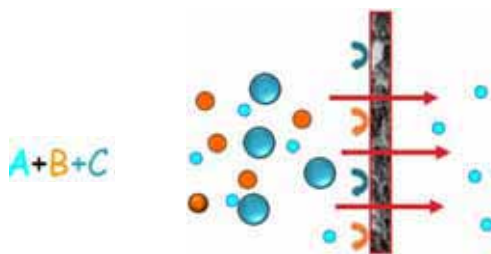


Figura 1.4 Esquema del proceso de membrana

Los procesos de separación en membranas son esencialmente un proceso de separación basado en propiedades moleculares y se clasifican en varios tipos: filtración (diámetros de poro de más de 10^4 nm), microfiltración (entre 10^2 y 10^4 nm), ultrafiltración (entre 1 y 10^2 nm) y ósmosis inversa (con diámetros de poro menores de 1nm) figura 1.4.

La clasificación del tamaño de poro recomendado por la IUPAC es la siguiente (6): macroporos $\phi > 50$ nm, mesoporos $2 \text{ nm} < \phi < 50$ nm y microporos $\phi < 2$ nm, aunque existen muchos autores que prefieren utilizar el término de nanoporos

Los requisitos que debe cumplir una membrana son una alta permeabilidad y selectividad, resistencia mecánica adecuada, estabilidad química y térmica en las condiciones de trabajo, baja velocidad de obstrucción, un largo y fiable

funcionamiento y una relación coste/producción mejor que otros procesos de separación.

1.7.2 Clasificación con base en la composición química

1.7.2.1 Membranas orgánicas

De acuerdo a los materiales de construcción, las membranas pueden clasificarse en orgánicas e inorgánicas. Las membranas orgánicas están constituidas principalmente de polímeros sintéticos que presentan una amplia variedad de propiedades; mecánicas, térmicas y de resistencia química en función de las unidades nomomericas, peso molecular del polímero, bloques de co-polímeros, nivel de entrecruzamiento y ramificación, algunos ejemplos son: polietileno, polipropileno, policarbonato, etc. Un polímero ahulado tiene grupos funcionales adheridos a la cadena principal del polímero con la característica de que éstos pueden rotar libremente alrededor de su eje provocando que el polímero sea suave y elástico.

En cambio, un polímero vidriado no permite la rotación de los segmentos de polímero adheridos a la columna principal del polímero, produciendo una membrana rígida y resistente. Como consecuencia el movimiento de los grupos funcionales son limitados y los coeficientes de difusión tienden a ser bajos. (Cordova, 2003; Saucedo,1999).

Las materias orgánicas tienen límites de resistencia mecánica, química y a la temperatura, lo que dio lugar en los ochenta a la utilización de nuevos materiales, tales como el Zirconio o el Titanio. Las membranas minerales satisfacen exigencias nuevas: trabajo con productos químicos, abrasivos o con altas temperaturas, necesidad de esterilización con vapor..., abriendo así nuevas vías a las técnicas de filtración tangencial. Estos materiales presentan una buena estabilidad térmica y química, pero presentan el inconveniente de que se procesan a temperaturas muy elevadas, incrementando mucho el coste energético de su fabricación.

1.7.2.2 Membranas inorgánicas

Las membranas inorgánicas se clasifican en densas y porosas. La mayoría de las membranas densas son metálicas, mientras que las porosas suelen ser de material cerámico, vidrio y algunas aleaciones metálicas, como el acero inoxidable poroso. Generalmente las membranas densas son más selectivas, pero menos permeables en comparación con las membranas porosas. Las membranas también se pueden clasificar atendiendo a sus características micro-estructurales en simétricas y asimétricas. Las membranas densas y algunas membranas porosas exhiben una capa única o estructura simétrica; en contraste, la mayoría de las membranas de cerámica porosas son compuestas o asimétricas en su estructura ver figura 1.5. (Hsieh, 1996, Zaman et al., 1994).

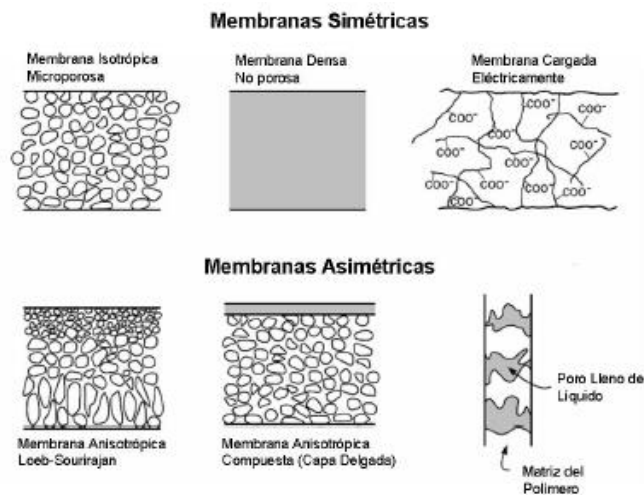


Figura 1.5 Diagrama esquemático de los principales tipos de membrana

Tabla 1. Características generales de los tipos de membrana [Wagner, 2001].

	Osmosis inversa	Nanofiltración	Ultrafiltración	Microfiltración
Membrana	Asimétrica	Asimétrica	Asimétrica	Simétrica /Asimétrica
Grosor de película	150 μm 1 μm	150 μm 1 μm	150-250 μm 1 μm	10-150 μm 1 μm
Tamaño de poro	<0.002 μm	<0.002 μm	0.2-0.02 μm	4-0.02 μm
Material habitual	Polimérico	Polimérico	Cerámico/ Polimérico	Cerámico/ Polimérico
Modulos de membrana	Tabulares (espirales y planas)	Tabulares (espirales y planas)	Tabulares (espirales, fibra hueca y planas)	Tabulares (fibra hueca)
Presión de operación	15-150 bar	5-35 bar	1-10 bar	< 2 bar

2 ESTADO DEL ARTE

La contaminación del agua por nitratos ha sido identificada en diferentes estados de la República Mexicana, estudios realizados por diversas instituciones han revelado esta problemática: En la Revista Internacional de Contaminación Ambiental se reportó que en los acuíferos del Valle de Puebla la concentración promedio de nitrato fue de 10.75 mg de nitrógeno de nitrato por litro ($\text{N-NO}_3^-/\text{L}$) en los pozos analizados, y la más alta fue de 48 mg $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$, encontrando que el 44 % de pozos rebasa los límites establecidos para agua potable (Brenes, *et al.* 2011).

Los resultados obtenidos en los acuíferos muestreados en la Comarca Lagunera presentan valores de concentración de nitratos muy por arriba de la norma oficial. Teniendo concentraciones de más de 200 mg/L de N-NO_3 , los cuales son inadecuados tanto para el consumo humano como animal. En estados como Chihuahua y Guanajuato el problema no es tan severo, pero se encontraron concentraciones de más de 10 mg/L de N-NO_3 en algunos de los pozos que se analizaron (Martínez, 2006).

En el Valle de Huamantla, Tlaxcala, los muestreos del agua subterránea se realizaron en el verano de 2001 y en la primavera de 2002, las concentraciones máximas encontradas fueron de 51mg/L y 77.1mg/L, para el primer y segundo año respectivamente (Muñoz Hipólito, *et al.*, 2004).

En cuanto a la eliminación de nitratos por vía catalítica se han reportado diversos estudios:

(Devadas, *et al.* 2010), trabajaron con el catalizador Pd soportado en CeO_2 , introduciendo un segundo metal (Sn, In y Ag), mediante una reacción redox, utilizando corrientes de hidrógeno puro y dióxido de carbono, encontrando que la reacción más favorable para la eliminación de nitratos, se encontró con el catalizador de Pd-Sn/ CeO_2 utilizando una corriente de gas de 80% de CO_2 y 20% y de H_2 . (Theologides, *et al.* 2010) utilizaron catalizadores de Pd-Cu, soportados en

óxidos metálicos mixtos $\text{MxOy}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{MxOy} = \text{CeO}_2, \text{MgO}, \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{MoO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$ y TiO_2). Los grupos de Pd -Cu soportados sobre TiO_2 -, CeO_2 - mostraron el mejor comportamiento catalítico en comparación con el resto de soportes examinados, tanto en la presencia y en la ausencia de oxígeno en la corriente de gas de alimentación reductor.

El uso de catalizadores específicos a base de Pd-Cu, a una temperatura de reacción por debajo de 15°C , una mezcla 4:1 ($\text{CO}_2:\text{H}_2$) de alimentación y el control del pH de la solución por adición de HCl, es posible obtener una conversión de nitrato superiores al 80%, incluso con la formación de iones de amonio por debajo de 0.5 ppm, es decir, la concentración máxima permitida para satisfacer los requisitos de calidad del agua potable (Centi y Perathoner, 2003). (Sakamoto, *et al.* 2006); utilizó el catalizador Cu-Pd en diferentes soportes y evaluaron la eficiencia para la reducción de nitratos por hidrogenación selectiva. Probó varios soportes para el mismo sistema bimetalico Cu-Pd, éstos fueron carbón activado, TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 y midió velocidad de reacción, porcentaje de conversión y selectividad de nitratos. Se reportó que el carbón activado da una reacción del 86%, la mayor velocidad de reacción y usa alta selectividad a nitritos de 89.2% (sin nitratos en el sistema). Realizó la reacción con un pH inicial de 6.5 de manera general con CO_2 , para posteriormente reportar un pH final de reacción de 10.5 como el más eficiente.

Para llevar a cabo el proceso de reducción de nitratos, por medio del uso de catalizadores soportados bimetalicos selectivos, se prevén metodologías que conllevan a su tratamiento, la naturaleza de las reacciones y las condiciones de operación del reactor. Dicha combinación metálica principalmente son a base de Pd-Cu/ TiO_2 , Pd-Cu, Cu-Pd, etc. a diferentes composiciones. Soportadas principalmente en carbón activado, ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 , etc. Las condiciones a las que deben someterse las reacciones catalíticas están en función del pH, temperatura, presión y concentración, por lo cual debe seleccionarse de forma rigurosa.

En estudios realizados se llevó a cabo la reducción de nitratos en un rango de pH inicial de 6.5 con CO_2 , para posteriormente reportar un pH final de reacción de 10.5 como el más eficiente. Por otro lado, (Centi, 2002). Propone trabajar a un pH de 4 y a una temperatura de 10-20°C como el más viable para llevar dicha reacción de reducción, etc. Además de fijar las condiciones de temperatura y pH se hace una variabilidad de la composición y tiempo de reacción, para poder seleccionar la más eficiente. Cabe mencionar que la selección del tipo de soporte y catalizador es de vital importancia ya que determinará la conversión en la reacción llevada a cabo.

Jaworski Maria 2012. Estudia la reducción de nitrato y nitrito utilizando 2 sistemas de catalizadores bimetálicos, el sistema Pt con Sn (en relación 4:1, 2.5:1 y 1.11:1 respectivamente) y Pd con Cu (en relación 1:1.67 respectivamente) y soportes para observar la fijación del nitrato, los soportes fueron dando un área mucho mayor de adsorción el carbón activado, un porcentaje de conversión de 97.1% pero una menor selectividad por los nitritos que la que presento el Al_2O_3 . Determino diferentes valores de pH para cada uno de sus catalizadores, pero por lo general presentan valores de 10 a 11.2 como pH final de la reacción, siendo el valor inicial óptimo de pH=5. Solamente realizó la reacción a 25°C.

Najah, *et al.* 2009. Realizó y comparo la reducción de nitratos presentes en agua mediante 2 sistemas bimetálicos Pd-Cu variando las cantidades de los metales, el primer sistema de composición 3:1 y el segundo 3.5:1 de Pd:Cu respectivamente además, propone una reacción con y sin radiación UV como única diferencia en la cual obtiene bajo las mismas comparaciones después de 1 hora de reacción al 98% en ambos casos pero con una selectividad de N_2 mayor en la que se realizó sin radiación y también una menor concentración final de NH_4^+ . Reporta en su experimento que la reducción de nitratos se probó con H_2 , HCOOH y una mezcla de ambos. Presentando una conversión completa prácticamente en 17 minutos, mientras que con el ácido fórmico no logro convertirse más del 40% y el H_2 logró la misma conversión en 25 minutos. También cabe señalar que la mezcla de estas

especies genera prácticamente el 100% de NH_4^+ como producto final de la conversión.

Westermann y Melin, 2008. Describe las características y ventajas de las membranas catalíticas; la eliminación de forma selectiva los productos de la mezcla de reacción, una distribución precisa y controlada de los reactivos, así como el aumento de contacto de reactivos y catalizador. También describe los componentes de los reactores de membrana, proponiendo las dimensiones, catalizadores, soportes y espesor de la capa catalítica de acuerdo a la reacción de interés. En el caso de la hidrogenación de nitratos en agua propone Pd-Cu soportado en Al_2O_3 con un diámetro de 1000nm y un espesor catalítico de 4800 μm .

Tong, *et al.* 2014. Propone las condiciones de temperatura necesarias para el recubrimiento de una membrana (con el fin de reducir nitratos) y el tiempo necesario para cada etapa del proceso. La membrana porosa que desarrolló utiliza como catalizador paladio soportado en Al_2O_3 . En su artículo determina el tiempo necesario para que se convierta cierta concentración de nitratos a una temperatura fija de 25°C. Posteriormente fija una concentración de nitrato y determina la temperatura necesaria, se observa que a temperaturas más bajas se obtienen una mayor eficiencia en la reacción. La temperatura óptima que determinó fue de 10°C.

3 JUSTIFICACIÓN

Actualmente la contaminación ambiental ocupa una de las mayores preocupaciones a nivel mundial, principalmente la contaminación debido a las actividades humanas como en la agricultura, industria alimentaria, farmacéutica, etc., El manejo inadecuado de un gran número de compuestos que se descargan en cuerpos de agua ha provocado un aumento en las concentraciones de compuestos inorgánicos y orgánicos en las descargas de aguas las cuales llegan a los ríos, lagos y lagunas, modificando el ecosistemas en cuerpos de agua como lo es la eutrofización.

En años recientes se ha incrementado la concentración de nitratos en aguas subterráneas, causando un desequilibrio natural en los mantos acuíferos. La contaminación por nitratos en cuerpos de agua es un problema real en México, estudios realizados por diversas instituciones han presentado resultados en los cuales en diferentes estados del país, la cantidad de nitratos presentes en el agua profunda exceden los límites máximos de acuerdo a la NOM-127-SSA1-1994.

Los métodos utilizados en México de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana, cuando las concentraciones de NO_3^- sobrepasan los límites permitidos en el agua, se deben aplicar las siguientes técnicas para su tratamiento: intercambio iónico o coagulación-floculación-sedimentación-filtración; cualquiera o la combinación de ellos. Es importante mencionar que estas técnicas son utilizadas para la remoción de materia orgánica en aguas residuales de tipo domésticas y del sector agrícola, el ión nitrato es un anión estable y altamente soluble en agua, lo que conduce a que tratamientos convencionales de aguas como los mencionados no sean adecuados para su eliminación.

Con base en la información presentada en este presente proyecto de investigación se propone el uso de la reacción de hidrogenación selectiva del ión nitrato en muestras de agua modelo utilizando una tecnología novedosa como lo es el reactor de membrana catalítica tipo contactor, éste proceso de tratamiento (Reacción de hidrogenación selectiva y membrana catalítica) está encaminado a mejorar la tasa de remoción o degradación de contaminantes, además de la disminución de los costos de los procesos para que éstos sean más rentables. En este trabajo, se propone el realizar la eliminación de nitratos utilizando la reacción de hidrogenación mediante el uso de una membrana catalítica ($\text{Pd-Sn/Al}_2\text{O}_3$) que permita disminuir los costos de operación en el proceso de remoción de este contaminante utilizando soluciones modelo, las cuales estén dentro de los rangos de concentración del ión nitrato que se han reportado en cuerpos de agua del norte de México.

3.1 HIPOTÉSIS

La reacción de hidrogenación catalítica para la remoción de nitratos en agua mediante el uso de membranas catalíticas bimetálicas (Sn-Pd) junto con el pH adecuado de la solución, permitirá la reducción eficiente tanto del ión nitrato como del ión nitrito.

El uso de un reactor de membrana como contactor inter-facial mejora el contacto entre las fases (sólido-líquido-gas) haciendo más rápida y eficiente la eliminación de nitratos y mejorando la selectividad a la formación de nitrógeno principalmente.

4 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la remoción de nitratos en agua contaminada en un reactor de membrana catalítica, con membranas monometálicas (Sn/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃) y/o bimetálicas (Pd-Sn/Al₂O₃) y establecer los parámetros de operación requeridos para que la selectividad de la reacción sea la formación de nitrógeno y una eliminación eficiente.

4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ☐ Preparar y caracterizar membranas catalíticas monometálicas a base de Sn o Pd y bimetálicas por el método de co-impregnación hidrotérmica para la reducción de nitratos en fase acuosa.
- ☐ Diseñar y construir el sistema experimental para estudios de eliminación de nitratos en fase acuosa con reactor de membrana catalítica.
- ☐ Evaluar la eliminación del ion nitrato mediante el uso de las membranas catalíticas a base de Pd, Sn y Pd-Sn.
- ☐ Determinar las condiciones óptimas de operación en la remoción de nitratos mediante el uso de un reactor de membrana.

5 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen todos los procedimientos que se utilizaron para poder llevar a cabo el presente proyecto de investigación, las etapas son: la síntesis y caracterización de los catalizadores, antes y después de ser utilizados en la reacción de hidrogenación de nitratos y las pruebas de eliminación de nitratos en una agua modelo con nitratos.

5.1 Síntesis de catalizadores

Con la finalidad de eliminar eficientemente los iones nitrato presentes en agua contaminada, se prepararon dos tipos de materiales a ser usados como catalizadores en el proceso de hidrogenación de los iones nitrato: primeramente se prepararon materiales en polvo monometálicos y bimetálicos de paladio y/o estaño usando como soporte alúmina comercial en fase alfa, además se preparó una membrana catalítica bimetálica Pd-Sn usando como soporte una membrana comercial de γ -Al₂O₃ con geometría tubular por dos diferentes métodos de preparación.

5.1.1 Síntesis de catalizadores en polvo

Los catalizadores monometálicos de Pd o Sn se prepararon por el método de impregnación húmeda, usando como sales precursoras Cloruro estañoso dihidratado (SnCl₂· 2H₂O) en cristales de J.T. Baker y Cloruro de paladio II (PdCl₂) en polvo Sigma Aldrich; la solución se impregnó sobre la alúmina comercial en fase alfa en polvo de Sigma Aldrich, posteriormente el material se secó a temperatura ambiente por 16 horas y finalmente se calcinó en atmosfera de aire a 500°C por 2 horas.

Los catalizadores bimetálicos Pd-Sn se prepararon por el método de co-impregnación, mezclando previamente las soluciones precursoras antes de realizar la impregnación y se procedió de igual manera que en el proceso de secado y calcinado, en la figura 5.1 se presenta un diagrama con fotografías del proceso de preparación y en la tabla 5.1, se presentan los catalizadores preparados.

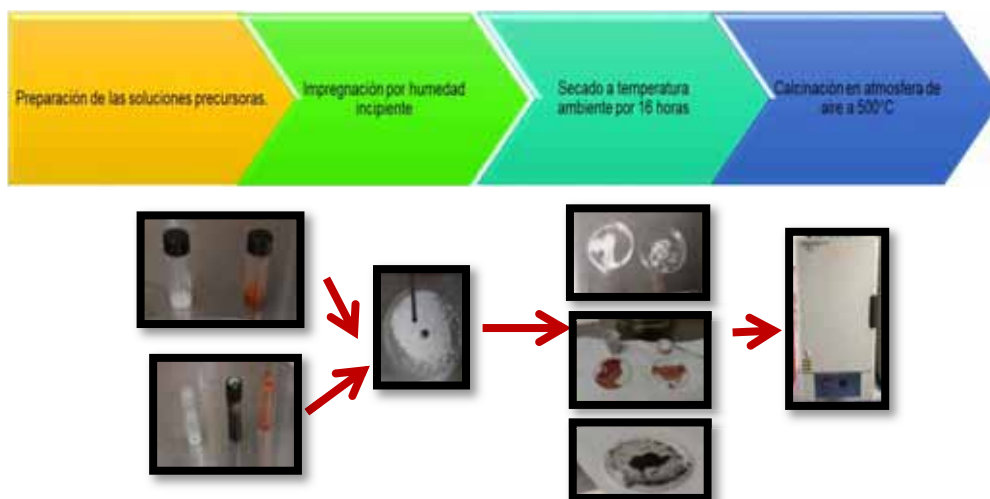


Figura 5.1 Diagrama general para la preparación de los catalizadores

Tabla 5.1. Catalizadores mono y bimetálicos sintetizados

Nombre	Descripción	Observaciones
Pd/Al₂O₃	1% en peso 2% en peso	Impregnación húmeda
Sn/Al₂O₃	1% en peso 2% en peso	Impregnación húmeda
Pd-Sn/ Al₂O₃	1% en peso 2% en peso	Co-Impregnación

5.1.2 Síntesis de una membrana catalítica

En esta síntesis se utilizó un soporte comercial de γ -Al₂O₃ con geometría tubular de 15 cm de longitud y de constitución asimétrica, con un diámetro de poro promedio de 10 nm (figura 5.2), con el fin de comprobar la presencia de los metales sobre el soporte, se prepararon membranas monometálicas tanto de Pd como de Sn.

Limpieza del soporte

Primeramente se sumergió el soporte en un vaso de precipitado de 250 mL con una mezcla de 50% agua-acetona a 100°C en una parrilla de calentamiento por dos

horas posteriormente se sometió a ultrasonido por una hora y se dejó reposar por 12 horas en dicha mezcla, se retiró el soporte para secar a 100°C en un horno.

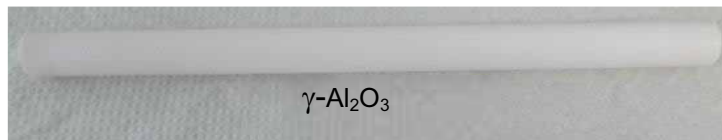


Figura 5.2 Fotografía del soporte comercial de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La síntesis de la membrana monometálica de Pd o Sn se realizó por el método de impregnación. La solución precursora del paladio (0.01 M) se puso en contacto con el soporte de alúmina por 20 minutos en agitación, posteriormente se agregó NH_4OH a pH de 11 y agitando por 10 minutos más, se dejó secar a temperatura ambiente por 12 horas, posteriormente se lavó con abundante agua desionizada y se procedió a secar a 100°C por 12 horas y por último se calcinó a temperatura de 350°C con flujo de N_2 por dos horas.

Para la síntesis de la membrana monometálica de Sn se usó una solución precursora de concentración 0.005 M y el soporte solo se dejó en agitación por 10 min y se procedió de igual manera que en el caso de la membrana de Pd.

5.1.2.1 Síntesis de la membrana bimetálicas Pd-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Para la síntesis de la membrana bimetálica se emplearon dos métodos, para el primer método se procedió de la siguiente manera: La síntesis de la membrana bimetálica Pd-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se realizó por el método de impregnación secuencial bajo el siguiente procedimiento: Primeramente se introdujo el soporte en posición vertical, en la solución de PdCl_2 (0.01 M) por espacio de 10 min con agitación, enseguida se invirtió la posición y se mantuvo la agitación por otros 10 min, posteriormente se modificó el pH de la solución con NH_4OH hasta un pH de 11 y se dejó en agitación por espacio de 12 horas, se procedió a lavar con abundante agua desionizada y se dejó secar a 100°C. Posteriormente se impregnó el Sn introduciendo la solución de SnCl_2 (0.005 M) en la membrana, tras transcurrir 10

minutos con agitación en la misma posición, se cambió de posición el soporte por otros 10 minutos y se modificó el pH con NH_4OH , donde la solución quedó a un pH de 11 y se dejó en agitación por 10 minutos, se retiró para lavarlo con suficiente agua desionizada y se secó a 100°C . Finalmente la membrana se calcinó a 350°C con flujo de gas inerte por espacio de dos horas a una velocidad de 2°C por minuto, ver diagrama de la figura 5.3.

Para el segundo método de síntesis de la membrana bimetálica Pd-Sn, se realizó también por el método de impregnación secuencial de la siguiente manera (ver diagrama de la (figura 5.4): Se prepararon las soluciones precursoras de los metales a partir de PdCl_2 y $\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a las concentraciones de 0.01 M y 0.005 M respectivamente, agregando 1.5 ml de HCl y se sometieron a ultrasonido por 30 minutos. Primeramente se introdujo el soporte en la solución de PdCl_2 por espacio de 30 min en ultrasonido, se procedió a lavar con agua desionizada y se dejó secar a temperatura ambiente por una hora con flujo de N_2 y también se realizó un secado por 12 horas a 80°C y por último se sometió a calcinar por 2 horas con flujo de N_2 a 350°C y 3 horas con flujo de H_2 . Posteriormente se impregnó el Sn introduciendo la solución de SnCl_2 en la membrana y se procedió de la misma manera que cómo se describió para la impregnación del Pd.

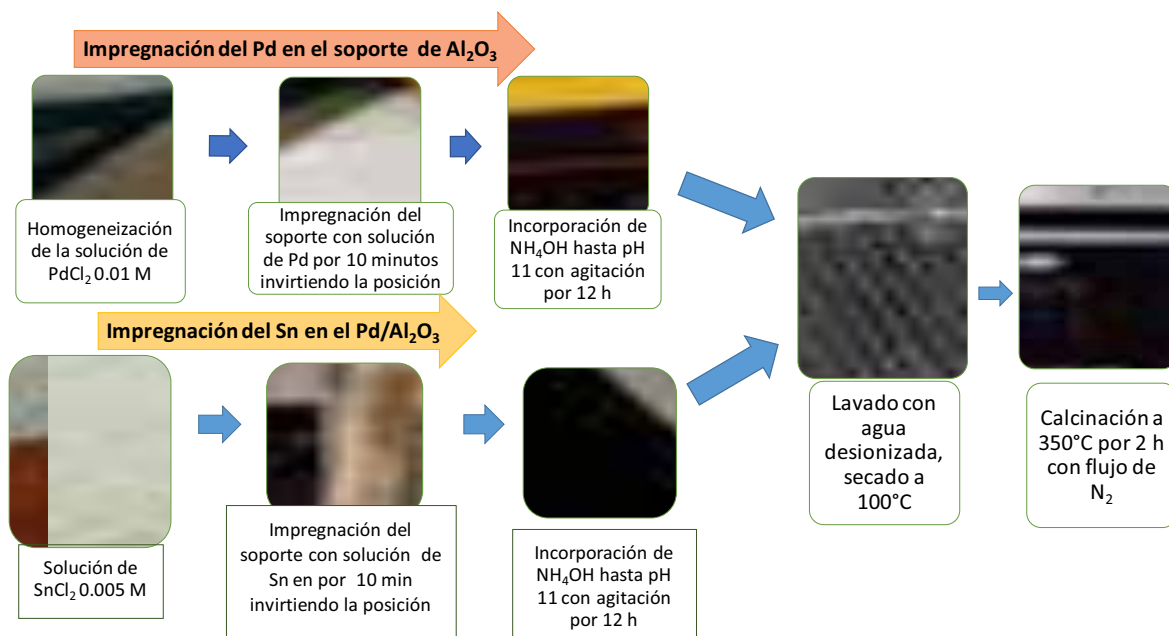


Figura 5.3 Diagrama de síntesis del método I de preparación de la membrana Pd-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



Figura 5.4 Diagrama de síntesis del método II de preparación de la membrana Pd-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

5.2 Remoción de nitratos

5.2.1 Remoción de nitratos con catalizadores en polvo.

La eliminación de nitratos se efectuó en un reactor por lotes marca Parr, antes de cada reacción se realizaron etapas previas como son: la preparación de solución de nitratos, pretratamiento de la solución y la activación de los catalizadores. Activación de los catalizadores mono-metálicos y bi-metálicos: Antes de cada reacción se realizó una activación de los catalizadores a una temperatura de 350°C, en atmosfera de nitrógeno e hidrógeno, (ver figura 5.5).

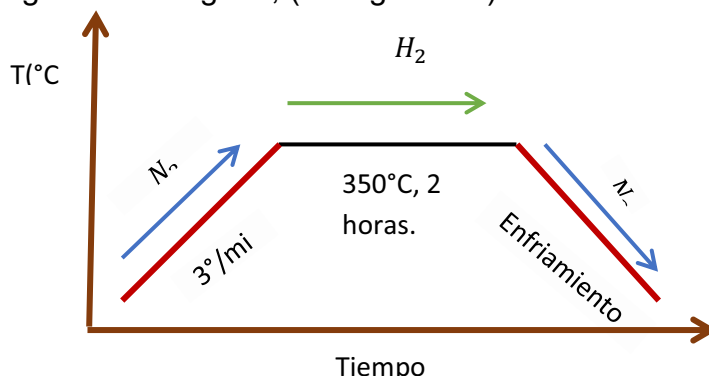


Figura 5.5 Esquema de Rampa de activación de catalizadores

Se preparó una solución de Nitrato de Potasio (KNO_3) con una concentración inicial de iones nitrato de 100 ppm, estas concentraciones se midieron con un electrodo selectivo a nitratos de la marca Horiba Scientific modelo B-74X.

Se procedió hacer la remoción de nitratos en el reactor mostrado en figura 5.6; la solución de NO_3^- , se vierte en el reactor y se inicia la reacción hasta alcanzar las temperaturas especificadas para cada ensayo. El agua con los nitratos, en algunos casos previamente se sometió a un pre-tratamiento con el fin de disminuir el pH. El pre-tratamiento de la solución consistió en burbujear Nitrógeno con un flujo de 100 ml/min por 15 minutos, seguido de burbujeo de Hidrógeno con un flujo de 71.8 ml/min por una hora y 28 minutos de burbujeo de Dióxido de Carbono a 200 ml/min por 15 min.

En todos los ensayos se mantuvo flujo continuo de Hidrógeno el tiempo de reacción se cronometró a partir de que la presión dentro del reactor alcanzó los valores

establecidos, los ensayos de reacción se realizaron a las condiciones de la tabla 5.2.

El muestreo se realizó por intervalos de una hora durante todo el tiempo de reacción, en cada caso se tomó el volumen necesario de muestra que permitiera su medición en el electrodo selectivo de nitratos. La muestra se tomó con una jeringa y se pasó por un filtro evitando así restos de catalizador, y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente en los casos necesarios, finalmente se midió la concentración de nitratos, dejando estabilizar la medición en el equipo durante 5 minutos.

Después de cada medición realizada se lavó el sensor del electrodo en chorro de agua desionizada y se secó, para evitar errores de lectura en la siguiente medición. En cada ensayo se determinó la conversión de Nitratos con la ayuda de la *ecuación 5.1*.

$$\%X_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{Ecuación 5.1}$$

Dónde:

C_0 es la concentración inicial de iones nitrato (ppm) presentes en la solución.

C_t es la concentración de iones nitrato (ppm) en el tiempo (t).



Figura 5.6 Fotografía del reactor de tanque agitado

Tabla 5.2. Condiciones de reacción

Condiciones de reacción	
Presión	40 psi H ₂
Temperatura	25 o 40°C
Ph	7 o 4.5
Agitación	300 rpm
Flujo de H ₂	300 ml/min
Catalizador	1 g/L
Volumen	200 ml

5.2.2 Remoción de nitratos con membrana catalítica.

La eliminación de nitratos con una membrana catalítica Pd-Sn/ γ -Al₂O₃ se llevó a cabo en diferentes configuraciones de reactor de membrana: reactor tipo contactor, reactor de flujo forzado y reactor de tanque agitado.

5.2.2.1 Remoción de nitratos en sistema de reactor de membrana tipo contactor

El sistema de reacción con reactor de membrana tipo contactor (RMC) se muestra en el diagrama de la figura 5.7. En esta configuración la fase líquida, que contiene el contaminante se alimenta desde un tanque de almacenamiento al reactor por medio de una bomba de flujo pistón a una velocidad de 5 ml/min por el compartimento interior de la membrana, en donde se encuentra depositada la fase activa y se hace recircular. La fase gaseosa es alimentada por el compartimento externo de la membrana y se obliga a pasar por su estructura porosa hasta hacer contacto con la fase líquida justo sobre la superficie activa de la membrana, estableciendo para este fin una diferencia de presión entre el líquido y el gas. En este sistema se procedió de la siguiente manera: una vez activada la membrana, se procedió a preparar la solución de KNO₃ con una concentración de 50 ppm y se le dio un pretratamiento a la solución en el tanque de almacenamiento para ajustar el pH de 4 a 5, las pruebas se realizaron a temperatura ambiente y 60°C y se alimentó H₂ como gas reductor con un caudal de 200 ml/min; la concentración de nitratos sé

monitoreo tomando muestra cada hora y se midió la concentración con un electrodo selectivo a NO_3^- por un periodo total de 7 horas.

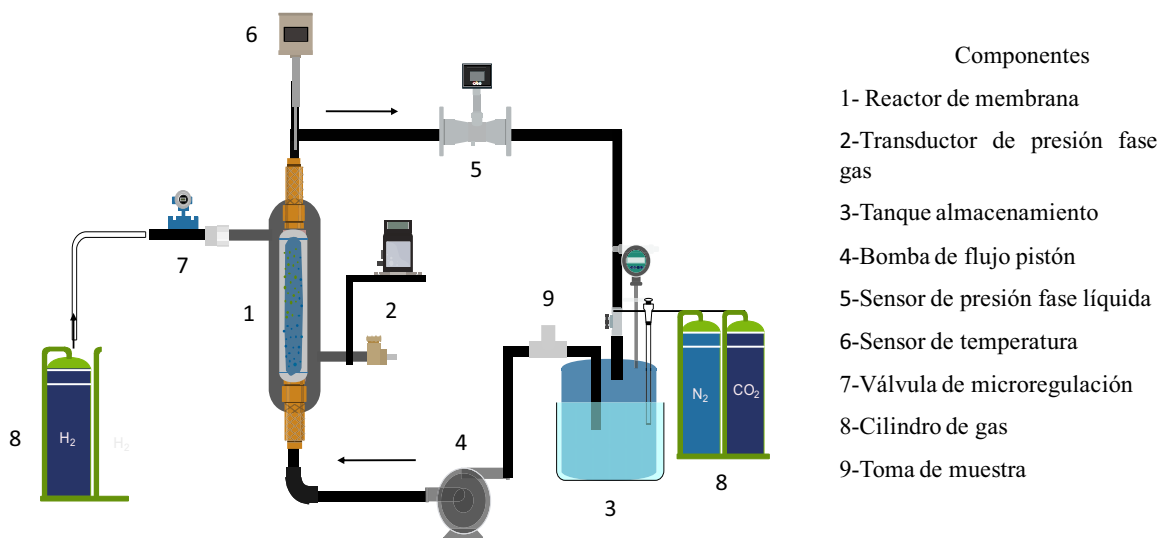


Figura 5.7 Diagrama del sistema de reacción con reactor de membrana tipo contactor (RMC)

5.2.2.2 Remoción de nitratos en sistema de reactor de membrana tipo flujo forzado a través

El sistema de reacción con reactor de membrana tipo de flujo forzado (RMF) se muestra en el diagrama de la figura 5.8. En esta configuración la fase gas se alimenta junto con la fase líquida por el interior de la membrana y se obliga a pasar a través de la superficie porosa de la membrana (pared de la membrana) y la mezcla se recircula desde el tanque de almacenamiento. Las condiciones de reacción prácticamente fueron las mismas que en la configuración del RMC.

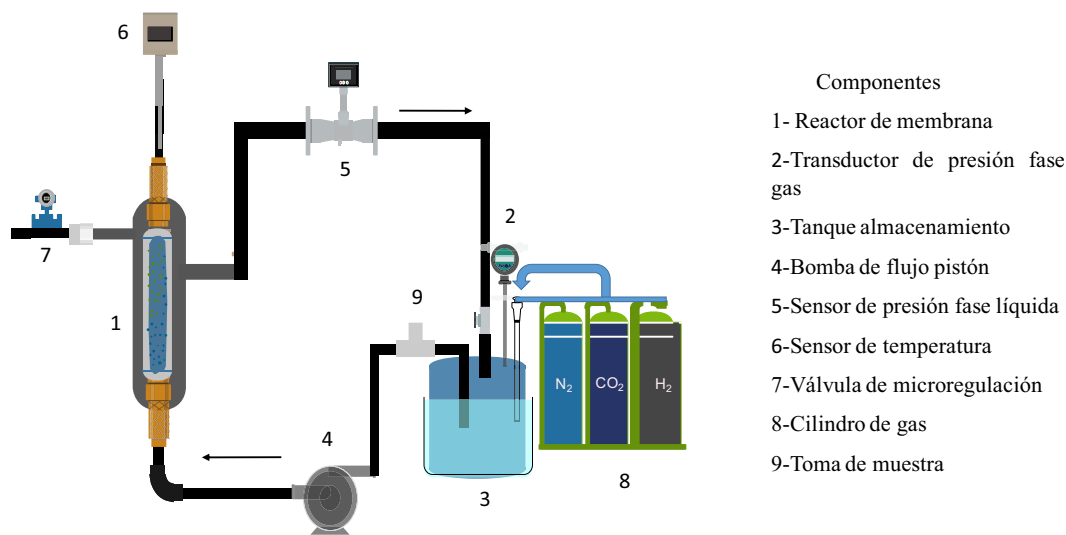


Figura 5.8 Diagrama del sistema de reacción con reactor de membrana tipo flujo a través (RMF)

5.2.2.3 Remoción de nitratos en reactor tanque agitado y membrana catalítica como difusor (RMD)

En esta configuración se procedió a usar el reactor de tanque agitado en donde se usó la membrana catalítica como difusor del gas reductor para tener una mayor solubilidad del hidrógeno en el agua contaminada, facilitando el contacto gas-líquido. Las condiciones de reacción fueron: 32 psi de presión de H_2 , temperatura de $40^{\circ}C$, concentración inicial de la solución de 50 ppm de iones nitrato y pH de 5 (ver figura 5.9).



Figura 5.9 *Fotografía del sistema de reacción con reactor de tanque agitado y membrana como difusor (RMD)*

6 Resultados

6.1 Caracterización de los catalizadores en polvo

6.1.1 Difracción de Rayos X (XRD)

En la figura 6.1 se muestran los espectros de difracción de rayos X de los catalizadores monometálicos a base de paladio y a base de estaño, ambos con concentración 1% y 2% en peso.

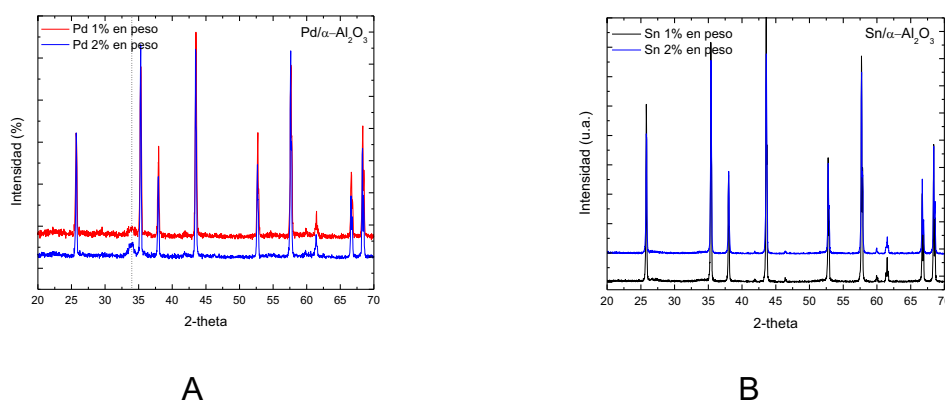


Figura 6.1 Espectros de XRD de los catalizadores monometálicos de a) Pd/ α - Al_2O_3 al 1 y 2% en peso y b) Sn/ α - Al_2O_3 al 1 y 2% en peso

En la figura 6.1a, se identifican claramente los picos del patrón de Al_2O_3 (Lin et al., 2014) y se observa solo un pico de difracción que no corresponde con el patrón de difracción de la alúmina, alrededor de $2\theta=34^\circ$, que de acuerdo a lo reportado en la literatura corresponde a PdO (Sá et al., 2005 y Franch et al., 2012).

En los difractogramas únicamente se logran observar con gran intensidad los picos del patrón de difracción del soporte, o sea de la alúmina, esto debido probablemente a que las partículas de metales impregnados deben de ser muy pequeñas y no difractan, aunado a que la cantidad de metales incorporados es mínima y esto promueve que las partículas se encuentran muy dispersas.

En la figura 6.2, se presentan los espectros de XRD de los catalizadores bimetálicos Pd-Sn con concentración 1% y 2% en peso, y al igual que en los catalizadores

monometálicos se observan con alta intensidad los picos de del patrón de la alúmina y nuevamente solo se observa una señal en el ángulo $2\theta=34^\circ$ de baja intensidad, corresponde al óxido de paladio.

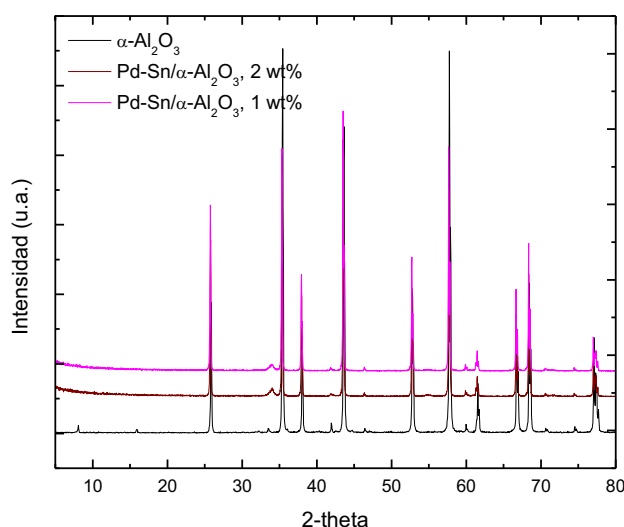
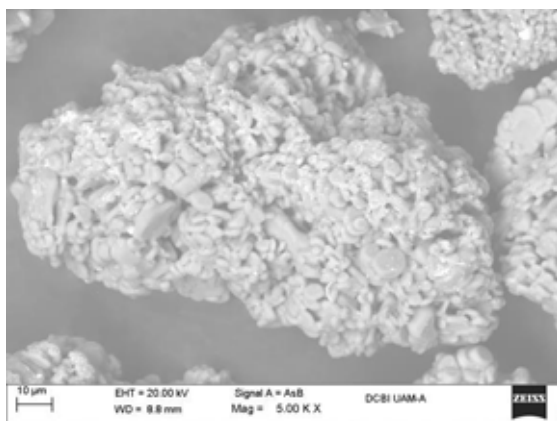


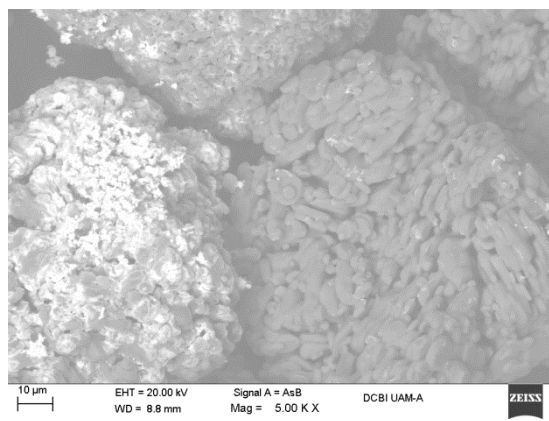
Figura 6.2 Espectros de XRD de los catalizadores bimetálicos de Pd-Sn/ α -Al₂O₃ al 1 y 2% en peso y de la alúmina

6.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDS)

En la figura 6.3 se presentan las micrografías a manera de ejemplo de los catalizadores bimetálicos Pd-Sn/Al₂O₃, al 1 y 2 % en peso, el análisis fue realizado con electrones retrodispersados que permite ver por diferencia de contraste la presencia de elementos de mayor peso atómico (en este caso los metales) sobre la superficie del soporte. Se puede ver que en la muestra Pd-Sn/Al₂O₃ al 1% en peso, muy poca presencia de metales sobre el soporte, sin embargo en la muestra al 2% en peso, se observa la presencia de metal pero la distribución no es homogénea, ya que hay granos de alúmina totalmente recubiertos de metal o sea totalmente impregnados y otros con muy poca cantidad de metal, por lo que se puede decir que el método de impregnación no es adecuado para tener una buena dispersión de los metales sobre el soporte de alúmina cuando la concentración es alta.



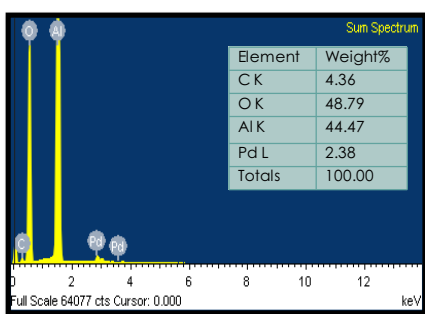
a)Pd-Sn/Al₂O₃ 1 wt%



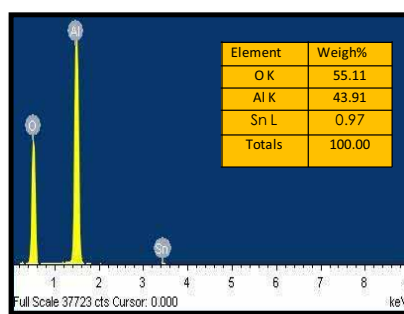
b)Pd-Sn/Al₂O₃ 2 wt%

Figura 6.3 Micrografías de SEM de los catalizadores Pd-Sn/Al₂O₃ al 1 y 2 % en peso

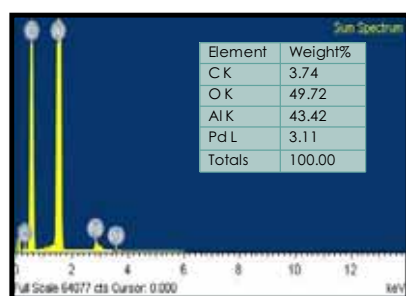
En la figura 6.4, se muestran los resultados del análisis químico EDS, en todas las muestras se observa que en la superficie analizada hay la presencia de los metales impregnados (monometálicos y bimetálicos) tanto de paladio como de estaño y siempre el paladio en mayor proporción con respecto al estaño, y es importante resaltar para la muestra Pd-Sn/Al₂O₃, al 2 % en peso, el alto contenido metálico de Pd con respecto al Sn.



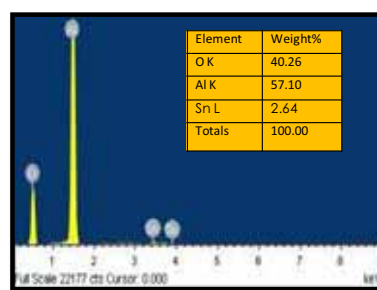
a)Pd/Al₂O₃ 1 wt%



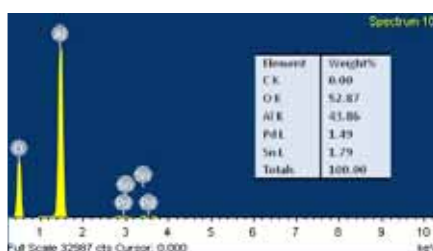
b)Sn/Al₂O₃ 1 wt%



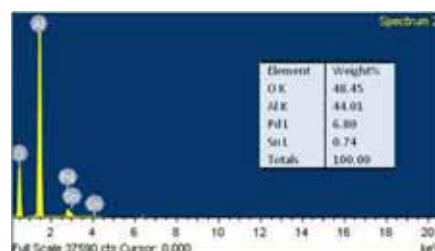
c) Pd/Al₂O₃ 2 wt%



d) Sn/Al₂O₃ 2 wt%



e) Pd-Sn/Al₂O₃ 1 wt%



f) Pd-Sn/Al₂O₃ 2 wt%

Figura 6.4 Análisis elemental SEM/EDS de los catalizadores monometálicos y bimetálicos al 1 y 2 % en peso

6.2 Caracterización de la membrana catalítica

6.2.1 Difracción de Rayos X

En la figura 6.5 se presentan los patrones de XRD de las membranas mono y bimetálicas, así como el patrón de difracción del soporte de alúmina, en la figura se observa que todas las muestras de membranas presentan los picos de difracción de la alúmina (Sasikala, et al., 2004), , pero ligeramente desfasados y de menor intensidad con respecto al patrón del soporte; la membrana de Pd-Sn presenta con una baja intensidad los picos de difracción correspondiente al patrón de Pd⁰ en los ángulos 37.4° (111), 45.7° (200) y 66.1° (220) (Baylet, et al., 2011) y además se observa un pico entorno a 75.2° correspondiente probablemente al PdO. La baja intensidad de los picos correspondientes a la película metálica, se corresponde con

un espesor muy pequeño de dicha película y además que probablemente la cantidad de Sn presente es muy pequeña y no difracta.

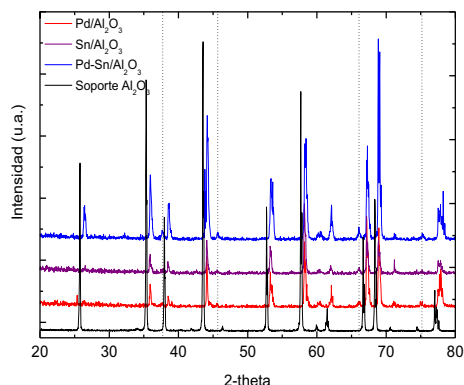


Figura 6.5 *Difractogramas de XRD de las membranas monometálicas Pd y Sn y bimetalica Pd-Sn soportadas en alúmina*

6.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido

En la figura 6.6, se presenta una micrografía de la membrana bimetalica, donde se observan puntos brillantes en la superficie que pueden corresponder al Pd y Sn que están presentes. Por otra parte, en la figura 6.7, se presenta el patrón del análisis EDS en donde se comprueba la presencia de los dos metales sobre el soporte de alúmina y en la tabla se observan los porcentajes de los elementos presentes en la membrana bimetalica, en donde el paladio está presente en mayor porcentaje de 4.01% en peso y el Sn solo en 0.46%, y también se presenta un mapeo de la superficie en donde se comprueba que tanto el Pd como el Sn se encuentran distribuidos y de manera uniforme sobre la superficie del soporte de alúmina, resultados similares se han reportado en la literatura [(Hamid, Kumar and Lee, 2016)].

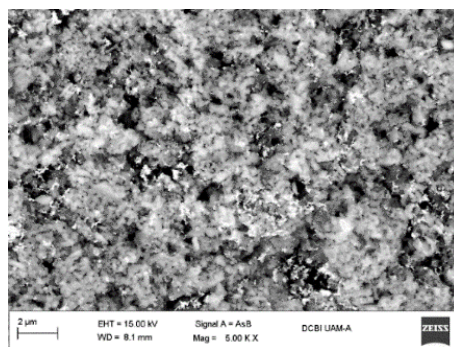
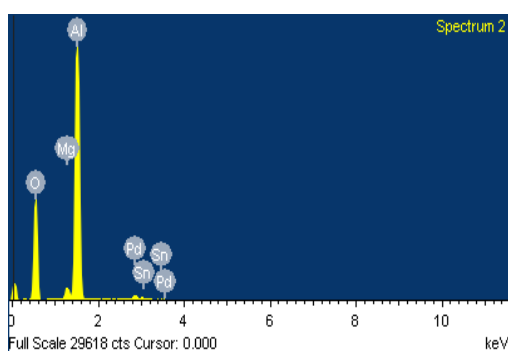


Figura 6.6 Micrografía de la membrana bimetálica Pd-Sn/Al₂O₃



Element	Weight%
O K	48.03
Mg K	1.79
Al K	45.71
Pd L	4.01
Sn L	0.46
Totals	100.00

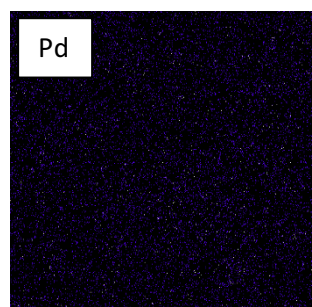
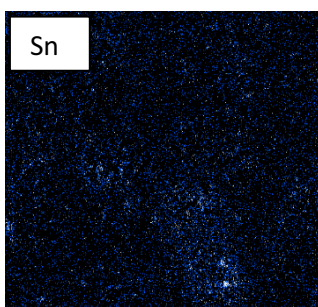


Figura 6.7 SEM/EDS de la membrana Pd-Sn/Al₂O₃

6.3 Resultados de eliminación de nitratos

6.3.1 Resultados de eliminación de nitratos con catalizadores en polvo

En la figura 6.8a, se presentan los resultados de los experimentos con catalizadores monometálicos de Pd, el grafico permite observar el efecto del contenido del metal en la eliminación de nitratos, las dos pruebas se llevaron a cabo con pretratamiento de CO₂ ya que la reacción de hidrogenación tiene mejores resultados cuando se trabaja a un pH ácido de la solución, el catalizador con un mayor contenido de paladio permitió alcanzar una eliminación del 34% de la concentración inicial en 240 min de reacción, por lo que se puede sugerir que cuando se utilizan catalizadores monometálicos de paladio en la reacción de hidrogenación para la eliminación de nitratos, se obtiene una mayor conversión cuando se aumenta la concentración del metal, lo que sugiere una mayor densidad de sitios activos para catalizar la reacción de hidrogenación.

En la figura 6.8b, se presentan los resultados con los catalizadores monometálicos de Pd/ γ -Al₂O₃ y Sn/ γ -Al₂O₃ ambos al 2% en peso de metal, con la finalidad de observar cual es el metal de mayor influencia en la eliminación del ion NO₃⁻ mediante la reacción de hidrogenación y se concluye que el paladio presenta mayor conversión del ion NO₃⁻ ya que con el paladio se alcanza un 15% más de conversión que con el Sn en el mismo tiempo.

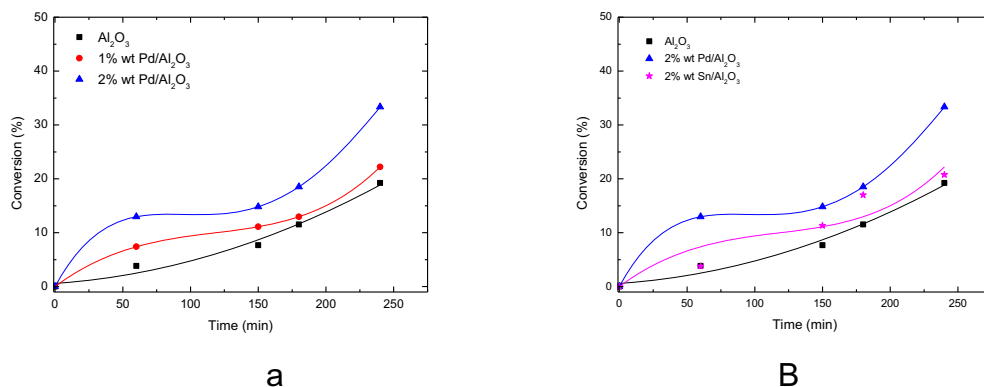


Figura 6.8 Eliminación de nitratos con catalizadores monometálicos a) $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ al 1 y 2% en peso, b) $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Sn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ al 2% en peso.

Con el catalizador bimetalico se pueden estudiar varios efectos en la eliminación de los iones nitrato, como lo es la carga metálica, el efecto de la temperatura y el pH inicial de la solución de nitratos.

En la figura 6.9, se presentan los resultados de los experimentos realizados con el catalizador bimetalico en los que se probaron dos materiales con cargas diferentes de metales Pd-Sn con 1% y 2% en peso, la solución fue previamente tratada con CO_2 para obtener un pH de 4.5, y el grafico muestra que la eliminación de NO_3^- es mayor cuando se incrementa el contenido de la carga metálica, al igual que se observó con el incremento en el contenido de Pd. El catalizador bimetalico con 2% de carga metálica alcanza una conversión de un 15% más en 240 min.

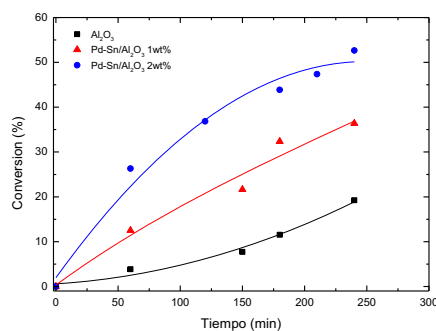


Figura 6.9 Conversión de nitratos con catalizadores bimetalicos $\text{Pd-Sn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ al 1% y 2% en peso

Los efectos de la temperatura de reacción y del pH de la solución se pueden observar en los gráficos de la figura 6.10, estos ensayos fueron realizados en continuo por 20 h para las temperaturas de hidrogenación de 25° y 40°C; en la figura 6.10a se presentan los resultados de los ensayos realizados a pH de 7 y en la figura 6.10b se presentan los resultados a pH ácido, en ambos casos los resultados muestran un mayor porcentaje de eliminación de nitratos a la temperatura de 40°C, obteniéndose en torno a un 10% más de conversión cuando el pH de la solución es neutro a esta temperatura con respecto a la temperatura ambiente, pero a pH ácido, el efecto del incremento en la temperatura, es mayor dado que se observan mayores porcentajes de eliminación y la diferencia entre el porcentaje obtenido a 25°C con respecto al obtenido a 40°C es cercano al 30% después de 20 horas de reacción, por lo que se puede decir que la eliminación de nitratos se favorece con el incremento de la temperatura; y por otro lado, también se observa el efecto del pH en la solución, en ambos casos (20° y 40°C) a pH ácido se obtiene una mayor eliminación de los nitratos y el incremento de la conversión es similar en ambos casos y fue mayor a un 25%. Resumiendo, las mejores condiciones de eliminación de nitratos son a pH ácido y temperatura de 40°C con el catalizador bimetálico Pd-Sn/ γ -Al₂O₃ con una carga metálica del 2% en peso.

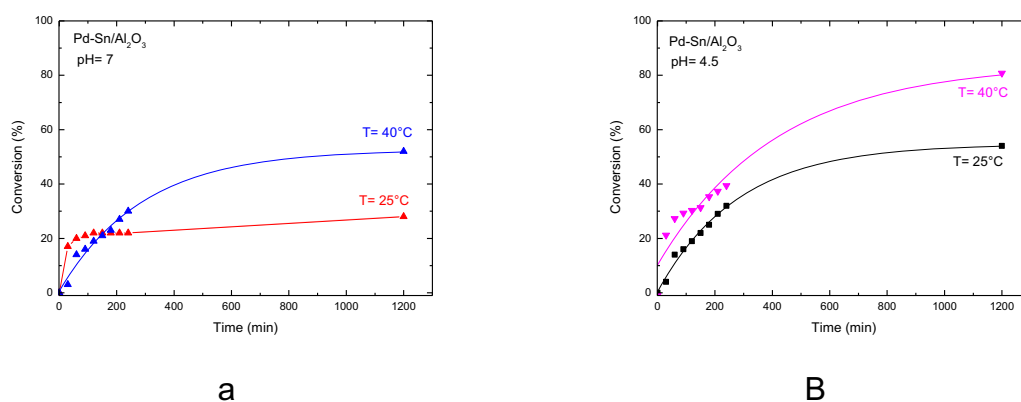


Figura 6.10 Eliminación de nitratos con catalizadores bimetálicos Pd-Sn/ α -Al₂O₃, a) pH de 7, b) pH de 4.5.

De este estudio realizado con los catalizadores en polvo tanto monometálicos como bimetalicos se puede concluir que la mejor eliminación de iones nitrato por hidrogenación catalítica se obtiene con un catalizador bimetalico Pd-Sn/ γ -Al₂O₃, el cual cuenta con una mayor carga de Pd respecto al Sn, de acuerdo a los resultados de SEM/EDS, este hecho de contar con mayor cantidad de Pd respecto al Sn (6:1) favorece la remoción de los iones nitratos y ya ha sido reportado por Prüsse y Vorlop (2001) quienes reportan que cuando se tiene una relación 2:1 Pd-Sn se favorece la eliminación de los iones nitrato pero si la relación es 6:1 el mayor contenido de Pd respecto al Sn no favorece la formación de amoníaco; dados estos resultados y dado que en este trabajo no se pudo monitorear ni la formación de amonio ni de nitrógeno, podemos sugerir que la conversión de los iones fue hacia la formación de nitrógeno. Por otro lado, el efecto del pH en este estudio se comprobó lo que ya ha sido reportados por otros autores (Prüsse y Vorlop 2001, Geng, et al., 2007, Papa, et al., 2014) pues en general, se acepta que para la reducción de nitrato con hidrógeno en catalizadores de paladio, tanto la actividad como la selectividad a nitrógeno disminuyen al aumentar el valor de pH.

6.3.2 Resultados de eliminación de nitratos con membrana catalítica

En la figura 6.11a, se presentan los resultados de los ensayos realizados con el reactor de membrana tipo contactor, partiendo de una concentración inicial de 50 ppm de iones nitrato, primeramente se probó un soporte de alúmina y la membrana Pd-Sn/ γ -Al₂O₃ a 25°C y posteriormente la misma membrana se probó a 60°C. Se observa que la eliminación de NO₃⁻ usando una membrana catalítica es ligeramente mejor con respecto al soporte de γ -Al₂O₃ pero solo durante las primeras horas de reacción. A la temperatura de 60°C se observa un incremento considerable en la eliminación de los iones nitrato aunque después de 4 horas de reacción la eliminación ya no se favorece, probablemente por desactivación de la fase activa.

Dado que la eliminación alcanzada fue mínima con la configuración de reactor de membrana tipo contactor, se probaron otras dos diferentes configuraciones del sistema con reactor de membrana. En la figura 6.11b, se presentan los resultados probando diferentes configuraciones de reactor de membrana: reactor tipo contactor (RMC), reactor de flujo forzado (RMF) y reactor de tanque agitado (RMD). Y los resultados muestran que el mejor sistema de remoción es el RMC, dado que la eliminación con el RMD apenas fue de apenas un 10% (5 ppm) y con el RMF de solo un 20% de la concentración inicial. Con lo que queda un tanto evidenciado que la forma de contacto entre las fases presentes en el proceso de eliminación de nitratos es muy importante; aspecto que de alguna forma ya se veía en cierta forma con los resultados obtenidos en el reactor convencional dado que se tuvieron que estudiar tiempos de reacción muy largos para poder alcanzar un porcentaje alto de conversión. Este comportamiento ya fue reportado por Chen, et al., 2003, quienes estudiaron la remoción de nitratos en aguas residuales, tanto con catalizadores en polvo como en membrana catalítica de Pd-Cu soportado en alúmina.

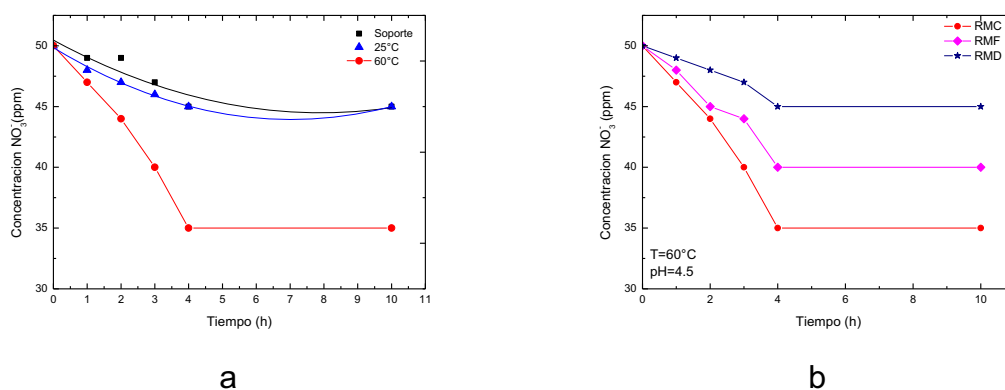
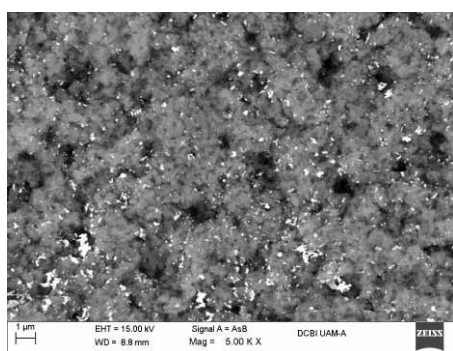
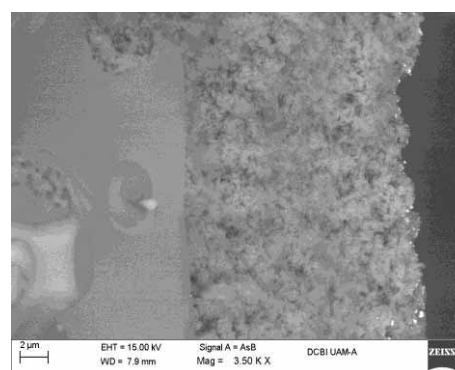


Figura 6.11 Eliminación de nitratos con membrana bimetalica Pd-Sn/ γ -Al₂O₃, a) Efecto de la temperatura, b) Efecto del tipo de sistema con reactor de membrana.

Dados los bajos resultados obtenidos en el reactor de membrana en las diferentes configuraciones y aunado a que diferentes autores reportan altos porcentajes de eliminación usando la configuración de membrana tipo contactor (Chen, et al., 2003) y tipo flujo a través o difusor (Zhao, et al., 2015) se decidió fracturar la membrana y caracterizarla para comprobar la presencia de la fase activa (Pd-Sn); en la figura 6.12a, se presenta la fotomicroscopia de SEM en donde se pudo comprobar que la cantidad de carga metálica es mínima y solo esta presente en la superficie o película principal del soporte, como se observa en la figura 6.12b.



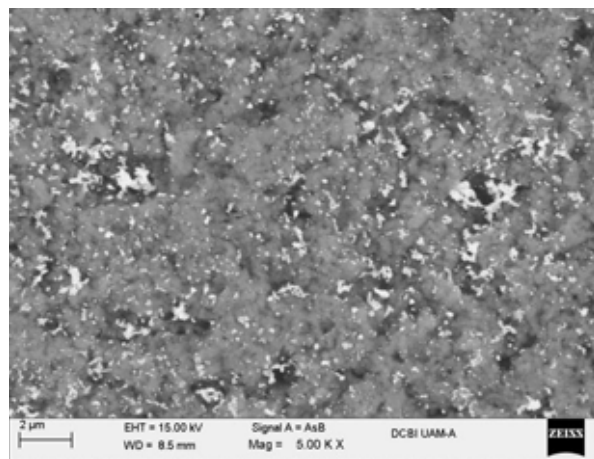
a



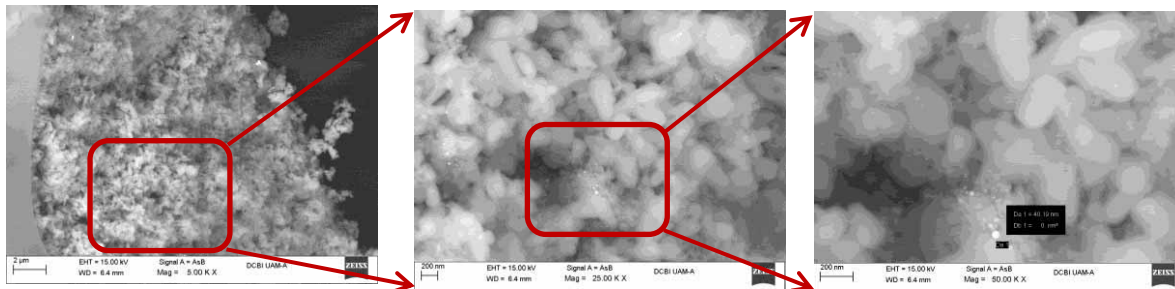
B

Figura 6.12 *Micrografía de la membrana bimetálica Pd-Sn/Al₂O₃ después de probarla en la reacción de eliminación de nitratos*

Tras esta comprobación se decidió preparar una nueva membrana bimetálica empleando el método II descrito en el apartado 5.1.2.1, después de la preparación la membrana se caracterizó nuevamente por SEM y se pudo comprobar que la fase activa no solo se depositó sobre la película principal del soporte (ver figura 6.13a, sino que además se consiguió tener fase metálica al interior de la película principal, tal como lo demuestran las imágenes de la figura 6.13b, así

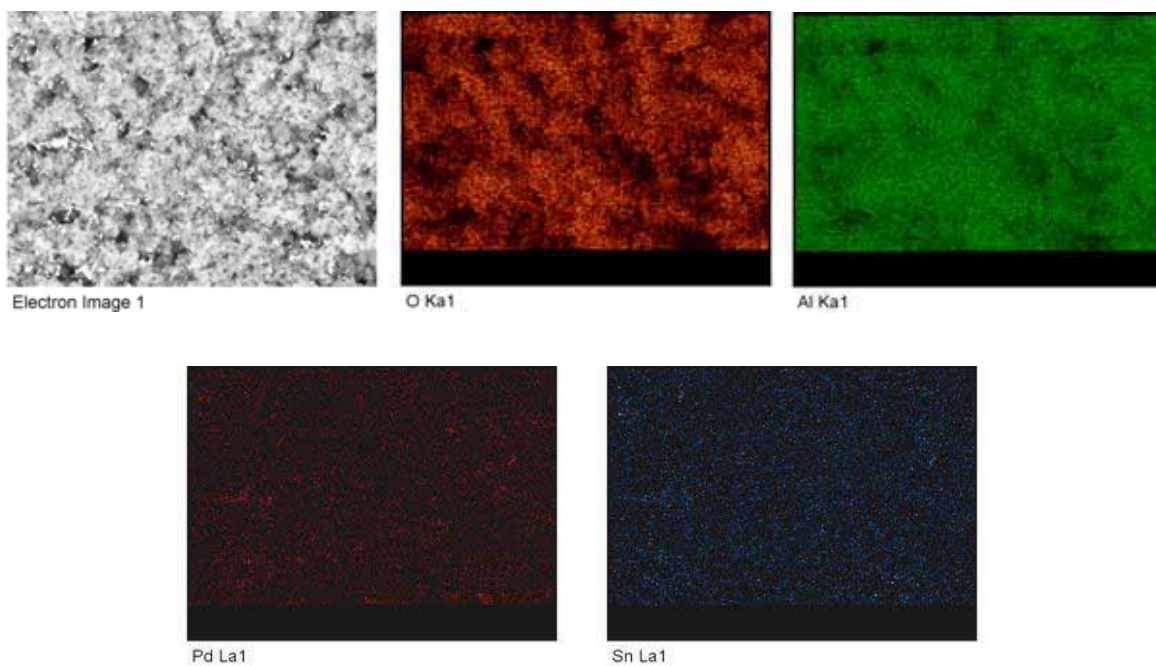


a

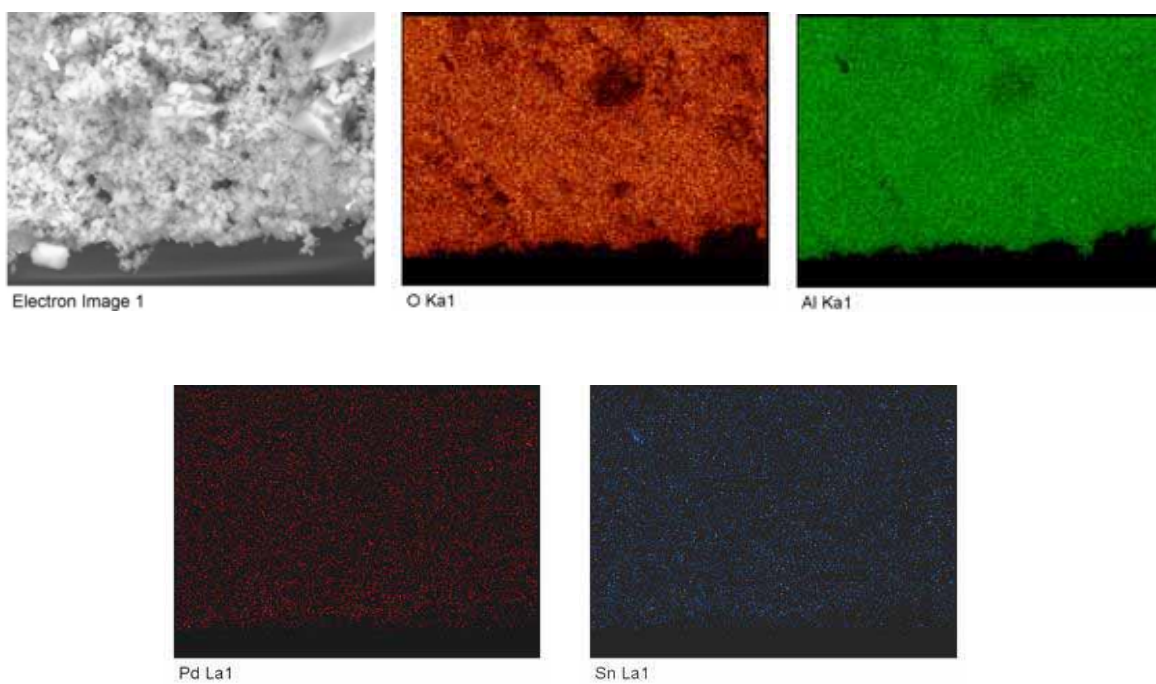


b

Figura 6.13 Micrografía de la membrana bimetálica Pd-Sn/ Al_2O_3 preparada por el método II.



a



B

Figura 6.14 Mapeo de la membrana bimetálica Pd-Sn/Al₂O₃ preparada por el método II, a) Superficie interna, b) Sección transversal.

Esta nueva membrana se probó también en la reacción de hidrogenación de iones nitrato con el sistema de reactor de membrana tipo contactor. Las condiciones de reacción fueron: concentración inicial de 100 ppm de NO_3^- , pH de 4 y flujo continuo de H_2 como gas reductor y los ensayos se realizaron a diferentes temperaturas, sin darle un tratamiento previo a la membrana entre cada uno de los ensayos.

La figura 6.15 muestra los resultados de eliminación del contaminante a diferentes temperaturas y después de 8 horas de reacción se observa que a 25°C solo se elimina un 10% de la concentración inicial, a 40°C se eliminó un 32% y a 60°C un poco más del 40% de la concentración inicial de iones nitrato. Es de destacar que la eliminación durante las tres primeras horas se da de forma lineal, efecto que se ve más acusado cuando la temperatura es de 60°C por la tendencia de las curvas, ya que la linealidad se observa hasta las 6 horas de reacción.

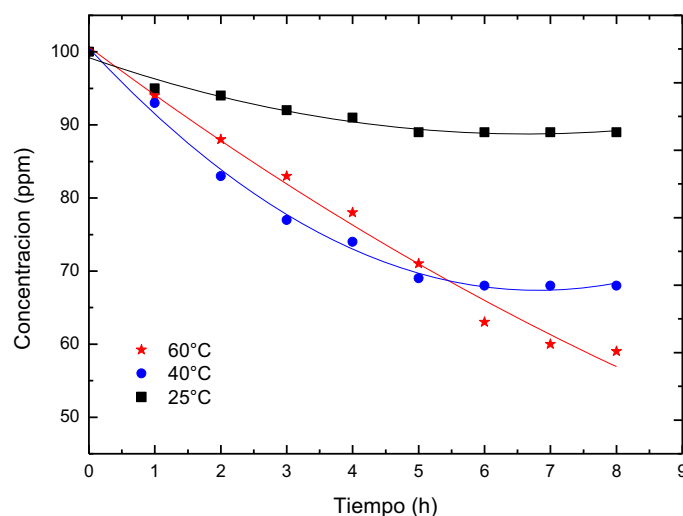


Figura 6.15 Eliminación de nitratos con membrana bimetálica $\text{Pd-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a temperatura de 25°, 40° y 60°C

El ensayo realizado a 60°C, se realizó una segunda vez con el fin de comprobar que la membrana continuaba presentando la misma actividad, el resultado se muestra en la figura 6.16, durante las primeras horas la eliminación de los iones nitrato se reproduce y solo después de 5 horas de reacción, la eliminación se ve disminuida en 5 ppm aproximadamente.

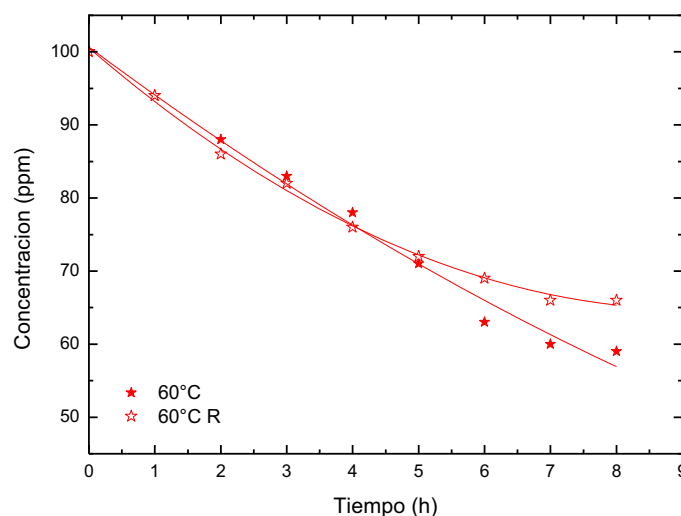


Figura 6.16 *Reproducibilidad en la eliminación de nitratos con membrana bimetalica Pd-Sn/ γ -Al₂O₃ a temperatura 60°C*

En la tabla 6.1, se presentan los resultados de conversión obtenidos con los materiales nanoestructurados Pd-Sn/ γ -Al₂O₃, tanto como catalizador en polvo, como con la membrana catalítica preparada por el método II; se puede observar que con los polvos se ha obtenido una mayor conversión de los iones contaminantes, tanto a la temperatura de 25°C como a 40°C, y que con la membrana solo se consiguió un mayor porcentaje de eliminación del contaminante, aumentando en 20°C la temperatura; el hecho de lograr mayor eliminación de nitratos con los polvos probablemente se deba a la cantidad de carga metálica depositada en los materiales y otra de las posibilidades, puede deberse a que la interfase de reacción en el

reactor de membrana tipo contactor no fue estable, lo que seguramente impidió obtener mejores resultados de conversión con el reactor de membrana, tal y como lo reportan los trabajos que han empleado este mismo sistema de reacción, (Chen, et al., 2003 y Zhao, et al., 2015).

Tabla 6.1 Conversión obtenida en la eliminación de iones nitrato con los materiales nanoestructurados

	Conversión de NO ₃ ⁻ (%)									% en peso SEM/EDS	
	25°C			40°C			60°C			Pd	Sn
Tiempo	4h	8h	10h	4h	8h	10h	4h	8h	10h		
Polvos	30.0	42.3	42.1	35.0	50.5	54.0	-	-	-	6.8	0.74
Membrana	9.01	11.0	11.0	26	32	32	23	41	41	2.85	0.87

7 CONCLUSIONES

- El mayor porcentaje de remoción de los iones nitratos se consiguió con el sistema de configuración de reactor convencional, obteniendo los mejores resultados con el catalizador Pd-Sn/Al₂O₃ 2% en peso, alcanzando un 54% de la conversión a temperatura de 40°C, presión de 40 psi de H₂ y pH de 4.5. La disolución de CO₂ en la solución de nitratos permite alcanzar un pH de 4.5 en la solución, lo cual favorece una mayor conversión del ión nitrato en comparación con una solución de pH 7.
- La eliminación de nitratos con catalizadores monometálicos de Pd o Sn en la reacción de hidrogenación, la mayor conversión se obtiene con el catalizador monometálico de paladio, pero es mucho mejor cuando se utilizan catalizadores bimetálicos.
- En el sistema de reactor de membrana tipo contactor se obtiene mayor eliminación de nitratos, a una temperatura de 60°C y con una alimentación de gas reductor de 300 ml/min, en comparación con los otros tipos de contacto de las diferentes configuraciones de reactor de membrana.
- Los resultados de caracterización han mostrado que el método de impregnación II es adecuado para obtener una membrana bimetálica Pd-Sn/Al₂O₃. El mapeo SEM/EDS permitió comprobar que los metales se encuentran distribuidos de manera homogénea sobre la superficie y en todo el espesor de la película principal del soporte de γ -Al₂O₃.

8 BIBLIOGRAFÍA

Abirami Devadas, Subramanyan Vasudevan, Florence Epron; (2011), *Journal of Hazardous Materials* 1412-1417.

Albert, L.A. (1997) 'Nitratos y nitritos', *Sociedad Mexicana de Toxicología*, p. 18.

Antón, A. and Lizaso, J. (2001) 'Nitritos, Nitratos Y Nitrosaminas', *Fundación Ibérica Para La Seguridad Alimentaria*, pp. 1-25

Barrabés, N. and Sá, J. (2011) 'Catalytic nitrate removal from water, past, present and future perspectives', *Applied Catalysis B: Environmental*, 104(1-2), pp. 1-5.

Bosch Giral, P. C., (2010). *Difracción y Fluorescencia de Rayos X*. 1 ra ediccion Vol. 26-47 ed. Universidad Autonoma de Mexico: Terracota.

Benito, J. M., Conesa, A. and Rodríguez, M. A. (2004) 'Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización', *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 43(5), pp. 829-842.

Brenes Ruby, Cadena Arturo y Ruiz Guerrero Rosario, (2011), *Rev. Int. Contam. Ambient*, 27 (4).

Baylet, A., Marécot, P., Duprez, D., Castellazzi, P., Groppi, G., Forzatti, P. In situ Raman (2011) and in situ XRD analysis of PdO reduction and Pd0 oxidation supported on γ -Al₂O₃ catalyst under different atmospheres. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 4607-4613.

Cabrera Molina, E. *et al.* (2003) Determinación de nitratos y nitritos en agua. Comparación de costos entre un método de flujo continuo y un método estándar, *Revista de la Sociedad Química de México*, 47(1), 88-92.

Centi, G. Perathoner S., (2001). Sustainable water use and technologies, *Chim. Ind.*, 83(1), 43.

Ciceana (2007) 'Ciclo del nitrógeno', *Centro de Información y Comunicación Ambiental de Norte América A.C.*, 56-59.

Daub, K.; Emig, G.; Chollier, M. J.; Callant, M., (1999); Dittmeyer, R. Studies on the use of catalytic membranes for reduction of nitrate in drinking water. *Chem. Eng. Sci*, 54 (10), 1577-1582.

Departamento técnico de IDAGUA, S.A.; (1982). *Tecnología del agua*.

Douglas Skoog, James Holler F., Timothy Nieman A. (2002), *Principios de Análisis Instrumental*, Stanford University. Editorial MC Graw Hill, 5ta Edición, 309-311.

Eddy, y Metcalf (1995). *Ingeniería de aguas residuales*. 3ra. ed. Madrid: McGrawHill.

Eddy, M. &, (1996). Característica de las aguas residuales. En: A. G. Brage, ed. *ingeniería de aguas residuales*. Madrid: Mc Graw Hill, 53-135.

Fernández Ruiz, L. (2007) 'Los nitratos y las aguas subterráneas en España', *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, 15(3), 257-265.

Franch Christina, Rodríguez Castellón Enrique, Reyes Carmona Álvaro , E. Palomares Antonio., (2012), Characterization of (Sn and Cu)/Pd catalysts for the nitrate reduction in natural water, *Applied Catalysis A: General*, 425-426, 145-152.

Geankoplis Christie., (1998), *Procesos de transporte y operaciones unitarias*, Minnesota University. Editorial continental, 3a Edición, 784, 865.

Gao Wenliang, Guan Naijia, Chen Jixin, Guan Xinxin, Jin Ruicai, Zeng Haisheng, Liu Zhiguang, Zhang Fuxiang, (2003), Titania supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water, *Catalysis Today*, 46, 341-351.

Gao, Z. *et al.* (2015) 'Highly active Pd-In/mesoporous alumina catalyst for nitrate reduction', *Journal of Hazardous Materials*, 286, pp. 425-431.

García Benjume M. L., Espitia Cabrera M.I., Contreras García M. E., (2009), Hierarchical macro-mesoporous structures in the system $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, obtained by hydrothermal synthesis using Tween-20 as a directing agent, *Materials Characterization*, 60, 1483.

Jakszyn Paula (2006) "Nitrosaminas y riesgo de cáncer gástrico", *Tesis doctoral*, Universidad Pompeu Fabra.

Jaworski María (2012), *Desarrollo de catalizadores para la eliminación de nitratos en agua de consumo humano*, *Tesis doctoral en ciencias exactas*, Universidad Nacional de La Plata,

Karanasios K.A, Vasiliadou I.A, Pavlou s., Vayenas D.V., (2010), Hydrogenotrophic denitrification of potable water: A Review, *Journal of Hazardous Materials*, 180, 22.

Hörold S., Vörlop K., Tacke T., Sell M. (1993). Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drink water. *Catalysis Today*, 17, 21.

Hamid, S.; Kumar, M. A.; Lee, W; (2016). Highly reactive and selective Sn-Pd bimetallic catalyst supported by nanocrystalline ZSM-5 for aqueous nitrate reduction. *Appl. Catal. B Environ.*, 187, 37-46.

Lin Lin Kun, Singh Mrityunjay, Asthana Rajiv, (2014), Interfacial characterization of alumina-to-alumina joints fabricated using silver-copper-titanium interlayersOriginal, *Materials Characterization*, 90, 45.

Metcalf y Eddy inc. (1995) 'Ingenieria De Aguas Residuales Tratamiento, Vertido Y Reutilizacion I', in.

Muñoz Hipólito, Armienta M. Aurora, Vera Andrea y Cenicerós Nora, (2004), *Rev. Int. Contam. Ambient.* 20 (3) 91-97.

Organización Mundial de la Salud., (2008), Guía para la calidad del agua potable, Editorial Organización Mundial de la Salud, 3ª.Edición, vol 1.

Pacheco, J. and Cabrera, A. (2003) 'Fuentes principales de nitrógeno de nitratos en aguas subterráneas', 2, 47-54.

Palomares G., Montañes S.J., y. Mendoza. S., 1998. *Ciencia y Tecnologia de Medio Ambiente.*,(1998).

Palomares Antonio E., Franch Cristinam Corma Avelino. (2010). Nitrates removal from polluted aquifers using (Sn or Cu)/Pd catalysts in a continuous reactor. *Catalysis Today*, 149, 348-351.

Secretaria de Salud., (2000), Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización".

Sasikala R. and Kulshreshtha S. K., (2004). Temperature programmed reduction studies of spillover effect in Pd impregnated metal oxide catalysts. *J. Thermal Anal. Calorim.* 78, 723-729.

Tong-Gonghe, Jian-Song, Pen-Wang, Hongyong Zhao, and Xiaoyao Tan;(2014) Preparation and Performance of Catalytic Hollow Fibre Membranes for Hydrogenation Reduction of Nitrites in Water. *Journal of Membrana and Separation Technology*, 3,146-453.

Theologides Christodoulos P., Savva Petros G., Costa N. Costas (2011). *Applied Catalysis B: Environmental* 102, 54-61.

Valecillos, J.; Rodríguez, D.; Méndez, J.; Solano, R.; González, C.; Acosta, T.; Sánchez, J.; Arteaga, G., (2011), Propane dehydrogenation over lumina-supported palladium and palladium-tin catalysts, *Adsorption and Catalysis*, 14 (0), 125-134.

W.Heinke, J. H. y. G., 1999. *Ingeniería ambiental*. segunda edición, Ed. México: Pearson Educación.

Westermann, T. and Melin, T. (2009) 'Flow-through catalytic membrane reactors- Principles and applications', *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48(1), 17-28.

Wada Kemnji, Hirata Tomoaki, Hosokawa Saburo, Iwamoto Shinji Inoue Masashi. (2012). Effect of supports on Pd–Cu bimetallic catalysts for nitrate and nitrite reduction in water. *Catalysis Today*, 185, 81-87.

9 ANEXOS

9.1 Técnicas de caracterización

9.1.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es la más común y conocida de las técnicas de identificación de compuestos cristalinos, ya que permite conocer casi todos los constituyentes significativos, además de que un análisis detallado permite extraer información precisa de su estructura, orientación tamaño de grano y grado de cristalinidad.

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y el ángulo de difracción θ . La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido partiendo de ángulos 2θ bajos hasta altos. La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto, un difractograma proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función de los ángulos 2θ (Bosch Giral, 2010)

Al igual que cualquier otro tipo de radiación electromagnética entre el valor eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal tiene lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

Ley de Bragg

En 1912 W.L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales por lo que un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ ;

Siendo “n” un número entero la radiación dispersada estará en fase en O y N y el cristal parecerá reflejar la radiación X como se muestra en la figura 1. Pero donde d es la distancia interplanar del cristal. Así se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo Θ con la superficie del cristal.

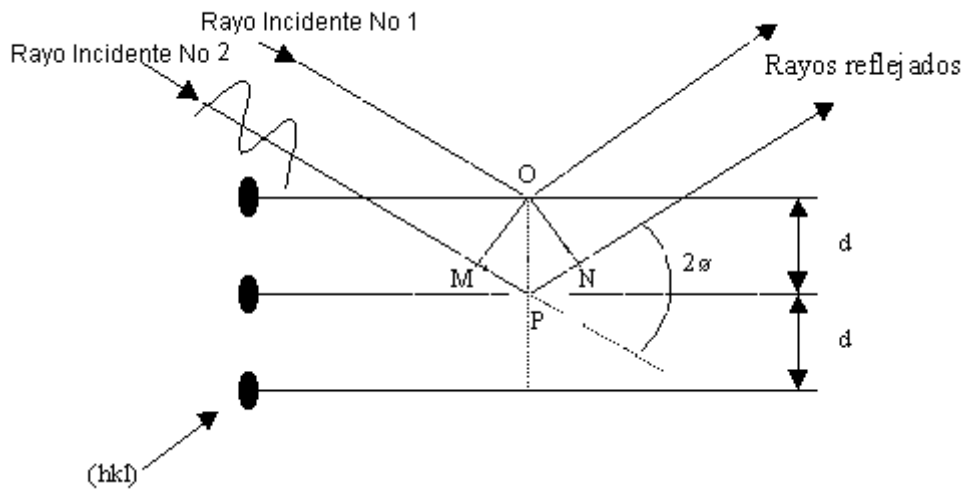


Figura 1. Difracción de rayos X producida por un cristal

Únicamente se produce difracción cuando se cumple la ley de Bragg, esta ecuación 1 indica la relación entre el espaciado cristalino d (hkl), la longitud de onda (λ) y el ángulo del haz de rayos X difractado(θ).

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Ecuación 1. Ley de Bragg

Esta técnica puede utilizarse con dos dispositivos diferentes, en función del tipo de muestra:

Difracción de polvo cristalino

Difracción de monocristal

Dada la naturaleza de las muestras se ha utilizado la difracción de polvo cristalino y el difractómetro está configurado según la geometría de Bragg-Brentano. La información que puede obtenerse principalmente de un difractograma de polvo es: i) espaciado interplanar, ii) índices de Miller de las reflexiones, iii) dimensiones de la celda y del tipo de red, iv) intensidad relativa de las difracciones, v) identificación cualitativa de los compuestos cristalinos, vi) análisis cuantitativo de mezclas cristalinas y vii) determinación del tamaño de cristal a partir de la anchura del pico de difracción.

Técnica

Se utilizó la técnica de polvos. La muestra se colocó en un porta muestras de metal, el cual tiene forma redonda y se compacta la muestra con ayuda de un vidrio cuidando que no se quede polvo en las orillas, posteriormente se coloca el porta muestras en la parte donde inciden los rayos X, con un ángulo 2θ de Barrido de 5° a 80° y con una velocidad de paso de $0.02^\circ 2\theta/s$, el análisis se da aproximadamente en 30 min para una muestra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y al finalizar se obtiene un difractograma. Para las membranas catalíticas, se colocó un trozo de testigo en un porta muestra, posteriormente el porta muestra se colocó en donde incide el haz de rayos x sin giro de la platina con un ángulo 2θ de Barrido de 5° a 80° y con una velocidad de paso de $0.02^\circ 2\theta/s$,

Equipo

Los análisis fueron realizados en un difractómetro X-PERT marca Phillips conectado a un tubo de cobre con longitud de onda de 1.54 \AA , con un voltaje de 40 kV e intensidad de haz de 25 mA. En la figura 2 se presenta una fotografía del equipo.



Figura 2. Fotografía del Equipo de Difracción de rayos X

9.1.2 Microscopia electrónica de barrido.

La microscopia electrónica de barrido es una técnica que permite observar y caracterizar la superficie de materiales inorgánicos y orgánicos en escalas manométricas y micrométricas, proporcionando información morfológica del material analizado, utiliza un haz de electrones en lugar de luz para formar una imagen, para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes.

La muestra de ser necesario es recubierta con una capa de carbón y una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad

de la zona muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectadas en una imagen digital.

Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones rebotados. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al chocar contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan desprendidos (electrones secundarios) y producir rayos X. El más común de estos es el que detecta los electrones secundarios y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopia de barrido.

Podemos también adquirir la señal de rayos X que se produce cuando se desprenden estos mismos de la muestra, y posteriormente hacer un análisis espectrográfico de la composición de la muestra. (Exner H.E., 1985).

Técnica

Las muestras son colocadas directamente en el portamuestras, pegadas sobre cinta de carbono y no necesitan ser recubiertas, ya que aunque las muestras necesitan ser conductoras para evitar la carga, debido al carácter ambiental del microscopio utilizado, que trabaja en modo de presión variable.

El testigo se adhirió directamente en el porta muestra, pegadas sobre la cinta de carbono y no necesitan ser recubiertas, se trabaja en modo de presión variable, el detector de SE se realizó el análisis morfológico tanto de la superficie interna del testigo como de su transversal y el análisis elemental se realizó con el detector EDS sin ningún tratamiento previo sobre la superficie interna solamente

Equipo

Para este análisis se utilizó el microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss, modelo Supra 55VP. En la Fig.6 se presenta una fotografía del equipo.



Figura 3. *Fotografía del equipo de microscopia electrónica de barrido*